Elektroreflexion von trigonalem und amorphem Selen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerhard Weiser

aus Landau/Pfalz

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Elektroreflexion von trigonalem und amorphem Selen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerhard Weiser

aus Landau/Pfalz

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 24. Juni 1969
Tag der mündlichen Prüfung am 2. Juli 1969

Referent Prof. Dr. J. Stuke
Korreferent Prof. Dr. O. Madelung

Zusammenfassung

An trigonalen Selen-Einkristallen und an amorphem Selen wurde das Elektroreflexionsspektrum im Energiebereich von 1,7 eV bis 4,2 eV untersucht. Bei trigonalem Selen wurde an der Bandkante bei senkrechter Polarisation des Lichts außer dem bekannten noch ein zweiter Excitonenübergang gefunden, der um etwa 50 meV zu höherer Energie verschoben ist. Beide Excitonen werden einem Valenzband zugeordnet, das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ist. Aus der Temperaturverschiebung dieser Excitonenübergänge ergab sich ein positiver Temperaturkoeffizient des direkten Gaps. Alle Elektroreflexionspeaks ließen sich in guter Übereinstimmung mit bestehenden Bandstrukturrechnungen zuordnen. Die Beobachtung, daß nicht alle im Reflexionsvermögen gefundenen Übergänge auch im Elektroreflexionsspektrum auftreten, wird damit erklärt, daß diese Übergänge nicht an einem kritischen Punkt oder in einem kleinen Bereich der Brillouin-Zone lokalisiert sind.

Bei amorphem Selen wurde nur eine Struktur im Elektroreflexionsspektrum gefunden, die bei kleinerer Energie als der elektrische Bandabstand liegt. Dieser Übergang wird als Anregung eines Se_8-Ringes gedeutet, wobei noch keine freien Ladungsträger erzeugt werden. Eine solche Anregung entspricht einem FRENKEL-Exciton. Weitere Möglichkeiten zur Deutung werden diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 1

2. Meßverfahren und Herstellung der Proben 4

2.1 Meßverfahren 4

2.1.1 Elektrodenanordnung 4

2.1.2 Beschreibung der Meßapparatur 5

2.2. Herstellung der Proben 8

2.2.1 Trigonales Selen 8

2.2.2 Amorphes Selen 9

3. Elektroreflexion an trigonalem Selen 10

3.1 Das Signal in der ersten Oberwelle 10

3.1.1 Vergleich von Reflexion und Elektroreflexion . 10

3.1.2 Die Excitonen bei 2 eV 13

3.1.3 Einfluß der Feldorientierung 16

3.1.4 Temperaturverhalten der Spektren 17

3.2 Das Signal in der Grundfrequenz 22

3.3 Diskussion der Ergebnisse an trigonalem Selen 27

4. Elektroreflexion an amorphem Selen 33

4.1 Experimentelle Ergebnisse 33

4.1.1 Das Elektroreflexionsspektrum 33

4.1.2 Einfluß der Potentialbarrieren an der Oberfläche 37

Seite

4.1.3 Einfluß der Temperatur 40

4.2. Diskussion der Ergebnisse an amorphem Selen . 42

5. Anhang: KRAMERS-KRONIG-Analyse 46

5.1 Modifizieren der Allgemeinen KRAMERS-KRONIG-Formeln 46

5.2 Ergebnisse der Auswertung 49

Literaturverzeichnis 55

1. Einleitung

Unabhängig voneinander veröffentlichten FRANZ [1] und KELDYSH [2] im Jahre 1958 eine Theorie über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Absorptionskante eines Festkörpers. Diesen Arbeiten zufolge verschiebt sich die Absorptionskante bei Anlegen eines elektrischen Feldes zu kleinerer Energie, was inzwischen an einer Vielzahl von Halbleitern experimentell bestätigt wurde [3,4,5,6]. In den folgenden Jahren wurde diese Theorie weiterentwickelt und schließlich auch auf Übergänge an Bandkanten oberhalb der Fundamentalabsorption erweitert [7,8]. Wegen der in diesem Bereich sehr hohen Absorptionskonstanten können diese Übergänge in der Absorption nur selten beobachtet werden, da meist keine ausreichend dünnen Einkristalle zur Verfügung stehen. Man untersucht daher das Reflexionsvermögen, das sich bei Änderung der Absorption ebenfalls ändert. Die Elektroreflexion, wie man die Änderung des Reflexionsvermögens durch elektrische Felder nennt, erwies sich bald als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung der Bandstruktur von Halbleitern [9,10,11]. Die energetische Lage der optischen Übergänge kann damit sehr genau bestimmt werden, denn im Gegensatz zu den breiten, oft nur schwer erkennbaren Maxima im Reflexionsvermögen ergeben sich bei der Elektroreflexion sehr scharfe Peaks, da der stets vorhandene Reflexionsuntergrund auf elektrische Felder nicht anspricht.

Bei der Deutung der Elektroreflexionsspektren ging man zunächst von Interbandübergängen an kritischen Punkten der Brillouin-Zone aus, für die inzwischen sehr weitgehende Berechnungen existieren [12,13]. HANDLER und Mitarbeiter wiesen jedoch darauf hin, daß viele Messungen wohl durch Excitonen erklärt werden müssen [15], die auf elektrische Felder sehr empfindlich reagieren [16,17]. Eine entsprechende Theorie, die mit dem Experiment verglichen werden könnte, steht allerdings noch aus. DUKE und ALFERIEFF zeigten jedoch, daß elektrische Felder vor allem zu einer Verbreiterung des Excitons bei gleichzeitiger Abschwächung führen [18].

Die experimentellen Methoden unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art, wie man die notwendigen hohen elektrischen Feldstärken in den Oberflächen der Halbleiter erreicht. Das von SERAPHIN entwickelte Verfahren benutzt eine kondensatorähnliche Anordnung aus Metallelektrode, Halbleiter und durchsichtiger Deckelektrode, die durch ein isolierendes durchsichtiges Dielektrikum vom Halbleiter getrennt ist [9]. Die hohe elektrische Feldstärke im Dielektrikum reicht in den Halbleiter hinein, wobei sie allerdings zum Innern hin je nach Leitfähigkeit rasch abfällt. Diese Methode ergibt daher keine definierten Feldstärken in der Oberfläche der Probe.

Diesen Nachteil hat auch das zweite häufig angewandte Verfahren, bei dem das hohe elektrische Feld in der Grenzschicht Elektrolyt-Halbleiter ausgenutzt wird [11]. Eine von außen angelegte

Wechselspannung moduliert diese Feldstärke und erzeugt so eine periodische Änderung des reflektierten Lichts. Dabei kann allerdings auch die Grenzschicht beeinflußt werden, was dann zu falschen Ergebnissen führt. Einen ausführlichen Überblick über den derzeitigen Stand der Elektroreflexion gibt SERAPHIN in seinem Artikel "Modulated Reflectance" [19].

Nachdem in einer früheren Arbeit die Verschiebung der Absorptionskanten des trigonalen und des amorphen Selens im elektrischen Feld untersucht worden waren [20], lag es nahe, weitere Informationen zum Bändermodell des Selens aus der Elektroreflexion zu gewinnen. Die Messungen am amorphen Selen sind die ersten an einer amorphen Substanz und schon deswegen interessant, weil das für den kristallinen Festkörper entwickelte Konzept der kritischen Punkte der Brillouin-Zone für den amorphen Halbleiter nicht mehr anwendbar ist. Von einem definierten Wellenzahlvektor $\vec{k}$ oder einer Brillouin-Zone kann nicht mehr gesprochen werden, so daß die Elektroreflexion mit diesem Modell nicht verständlich ist.

2. Meßverfahren und Herstellung der Proben

2.1 Meßverfahren

2.1.1 Elektrodenanordnung

Zur Durchführung der Messungen an trigonalem Selen wurde die von GUTSCHE und LANGE zur Untersuchung der Elektroabsorption an CdS angegebene Elektrodenanordnung verwendet [3]. Dabei liegt ein elektrisches Wechselfeld parallel zur Probenoberfläche zwischen zwei auf dieselbe Kristallfläche aufgedampften Elektroden. Diese nur bei hochohmigen Proben verwendbare Anordnung bietet einige Vorteile. Der wichtigste ist wohl, daß man ungestört von Verfälschungen durch die Deckelektrode und das Dielektrikum oder durch den Elektrolyten an der freien Kristalloberfläche messen kann. Darüber hinaus erlaubt diese Methode außer der Polarisation des Lichts auch die Orientierung der elektrischen Feldstärke durch entsprechende Lage der Elektroden zu ändern. Da der Elektrodenabstand mit 1 mm bis 1,2 mm groß war gegen die Kristalldicke von 50 µm bis 200 µm und die aufgedampften Goldelektroden nahezu ohmsche Kontakte ergaben, konnte das Feld als annähernd homogen angenommen werden, so daß auch die Feldstärken besser definiert waren als bei den zuvor erwähnten Verfahren.

Es wurde ein elektrisches Wechselfeld gewählt, um mit Hilfe phasenempfindlicher schmalbandiger Verstärker ein besseres Auflösungsvermögen zu erreichen. Die dabei gewählte Frequenz von 1 kHz schloß eine Modulation des Reflexionsvermögens durch

periodische Temperaturschwankungen aus.

Da die relativen Änderungen des Reflexionsvermögens bei amorphem Selen sehr viel kleiner waren als bei trigonalem Selen, reichten die mit dieser Methode erreichbaren Feldstärken von $3 \cdot 10^4$ V/cm für amorphes Selen nicht aus. Es wurde daher auf eine Sandwichanordnung bestehend aus Metall, Selen-Schicht und durchsichtiger Deckelektrode zurückgegriffen, wie es der Methode von SERAPHIN entspricht. Auf das Dielektrikum konnte verzichtet werden, da amorphes Selen selbst sehr gut isoliert. Mit dieser Anordnung waren sehr viel höhere Feldstärken möglich, die jedoch in der Oberfläche der Probe wegen Sperr- oder Anreicherungsrandschichten am Kontakt des Selens mit der durchsichtigen Deckelektrode nicht genauer zu bestimmen waren.

2.1.2 Beschreibung der Meßapparatur

Die erste Abbildung zeigt ein Blockdiagramm des Versuchsaufbaues. Das Licht einer sehr starken Xe-Bogenlampe (XBO 450 W) wurde durch einen Prismendoppelmonochromator (ZEISS MM12) mit einer spektralen Bandbreite von etwa 3 meV zerlegt und über mehrere Spiegel auf die Probe fokussiert, an der das elektrische Wechselfeld lag. Bei Messungen an Kristallen wurde das Licht noch durch ein Kalkspatprisma hinter dem Monochromatorspalt polarisiert. Ein langsam laufender Motor trieb den Wellenlängenvorschub des Monochromators, wobei die Wellenlängenwerte über den Spannungsabfall an einem synchron mitlaufenden Wendelpotentiometer registriert wurden.

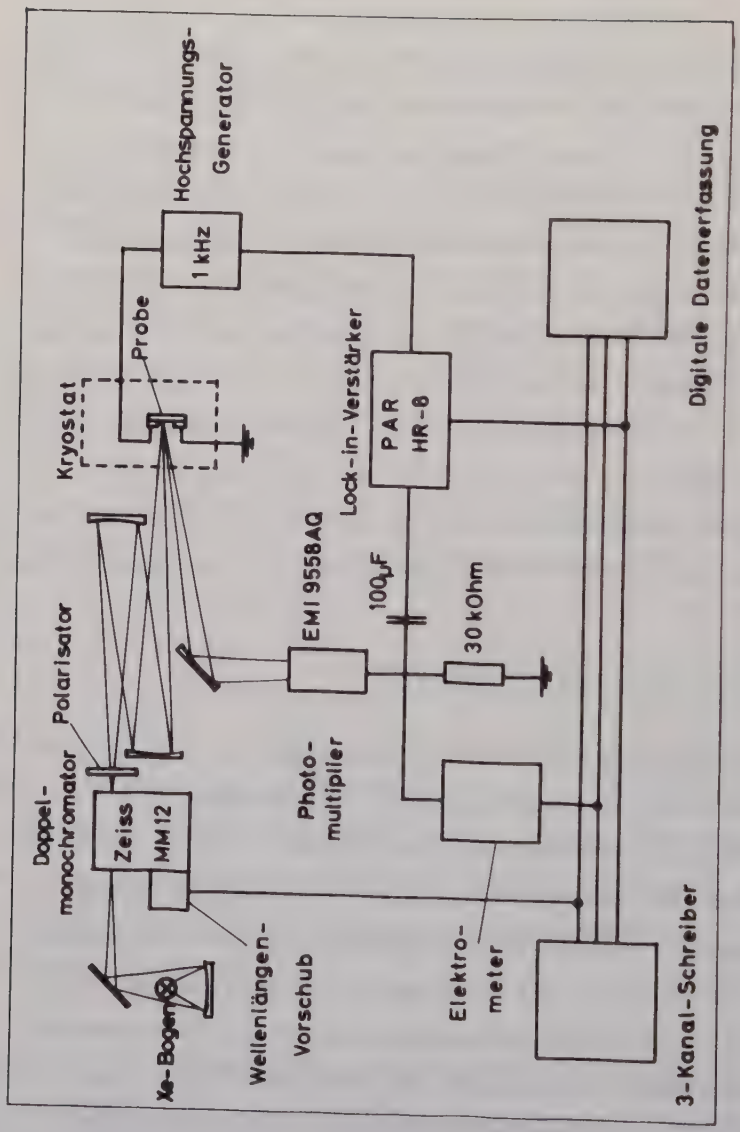

Abb. 1. Blockdiagramm des Versuchsaufbaus

Ein Photomultiplier (EMI 9558 AQ) setzte die Intensität des durch Elektroreflexion schwach modulierten Lichtes in ein entsprechendes elektrisches Signal um, dessen Wechselstromanteil mit einem Lock-in-Verstärker (PAR HR-8) und dessen Gleichstromanteil mit einem Elektrometer (KEITHLEY 610 B) gemessen wurden. Alle drei Meßwerte, die Intensität des reflektierten Lichtes R, seine Änderung ΔR und der Spannungsabfall am Wendelpotentiometer des Wellenlängenvorschubs wurden mit einem Drei-Kanal-Schreiber (LINSEIS) aufgezeichnet. Gleichzeitig wurden die Meßwerte über eine parallel laufende elektronische Datenerfassung auf Lochstreifen gegeben und später mit einem Elektronenrechner ausgewertet.

Die elektronische Datenerfassung bestand aus einem Spannungs-Frequenz-Wandler, gefolgt von einem Impulszähler und einem Lochstreifensteuergerät. Ein Quarz-Zeitgeber steuerte die Zähldauer, wobei durch lange Zeiten bis zu 1 min. bei der Messung der kleinen Größe ΔR eine weitere Erhöhung der Genauigkeit erreicht wurde. Ein Meßstellenumschalter, der von der Anlage gesteuert wurde, gab nacheinander die drei Meßwerte auf die Registriereinheit.

Mit dieser Anordnung gelang es bei trigonalem Selen noch relative Änderungen des Reflexionsvermögens von $3 \cdot 10^{-6}$, bei amorphem Selen von 10^{-6} nachzuweisen. Die Probe befand sich während der Messungen in einem Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und konnte über Wärmeleitung zu einem Reservoir mit flüssigem Stickstoff

gekühlt werden. Die Messungen an trigonalem Selen wurden bei etwa 80°K durchgeführt, die an amorphem Selen bei Zimmertemperatur.

2.2 Herstellung der Proben

2.2.1 Trigonales Selen

Die Messungen an trigonalem Selen wurden an hochohmigen Einkristallen durchgeführt, die teils als Hohlnadeln, teils als dünne Blättchen unter Vakuum aus der Dampfphase gezogen wurden. Ausgangsmaterial war hochgereinigtes Selen, dem bei einigen Chargen etwas Thallium zugesetzt wurde, um das Wachstum von Blättchen zu fördern. Auf die Meßergebnisse blieb das ohne Einfluß. Die Dicke der Kristalle lag zwischen 50 µm und 200 µm, bei einigen auch darunter. Die gewachsenen Oberflächen waren optisch so gut, daß jede weitere Behandlung durch Polieren oder Ätzen ihre Qualität nur vermindert hätte.

Auf eine Kristallfläche wurden zwei Goldelektroden aufgedampft, die durch einen Spalt von 1 mm Breite und 3 mm bis 10 mm Länge voneinander getrennt waren. Diese Fläche reichte aus, um das Elektroreflexionsspektrum zu untersuchen. Da die Selenoberfläche stets die trigonale Achse (c-Achse) enthielt, war es möglich, durch entsprechend aufgedampfte Elektroden das elektrische Feld parallel oder senkrecht zu dieser Achse zu orientie-

ren. Das war vor allem wegen der unterschiedlichen Bindungskräfte innerhalb einer Selen-Kette ($\parallel c$) und zwischen den Ketten ($\perp c$) von Interesse.

2.2.2 Amorphes Selen

Die amorphen Selen-Proben wurden durch Aufdampfen auf eine Unterlage im Vakuum in Schichtdicken zwischen 30 µm und 100 µm hergestellt. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektroreflexion wurde ein Teil der Schichten auf eine aufgerauhte Metallunterlage aufgebracht, um ein Abplatzen bei Temperaturänderung zu verhindern. Bei den übrigen Proben wurden Glas- oder Quarzträger verwendet, auf die bereits die durchsichtige Elektrode aufgebracht war. Als Gegenelektrode wurde eine Goldschicht auf das Selen gedampft. Die durchsichtigen Elektroden bestanden aus CdO mit starkem oder geringem Cd-Überschuß oder aus sehr dünnen Goldschichten.

3. Elektroreflexion an trigonalem Selen

Bei der für trigonales Selen gewählten Elektrodenanordnung kann man zunächst annehmen, daß die positive und die negative Halbwelle des angelegten Wechselfeldes den gleichen Einfluß auf das Reflexionsvermögen haben. Man erwartet daher eine Modulation des reflektierten Lichts mit der doppelten Frequenz des angelegten Feldes. Dieser Anteil - er wird im folgenden erste Oberwelle genannt - wird zunächst behandelt.

3.1 Das Signal in der ersten Oberwelle

3.1.1 Vergleich von Reflexion und Elektroreflexion

Die Abbildung 2 bringt einen Vergleich zwischen den Reflexions-Spektren [21,22,23] des trigonalen Selens für parallele ($E \parallel c$) und senkrechte ($E \perp c$) Polarisation des Lichts mit den darunterliegenden Elektroreflexionsspektren, die bei etwa $90^{\circ}K$ und einer Feldstärke von $2{,}5 \cdot 10^4$ V/cm aufgenommen wurden. Das Zeichen ×10 neben einigen der Elektroreflexionspeaks bedeutet, daß diese Strukturen 10-fach größer eingezeichnet sind als es dem Ordinatenmaßstab entspricht. Während die Maxima des Reflexionsvermögens meist ziemlich breit sind, erhalten wir in der Elektroreflexion eine Reihe sehr scharfer Strukturen, vor allem bei 2 eV für senkrechte Polarisation und bei ungefähr 3 eV für parallele Polarisation. Auffällig ist, daß einige ausgeprägte Maxima im Reflexionsvermögen sich in Elektroreflexion

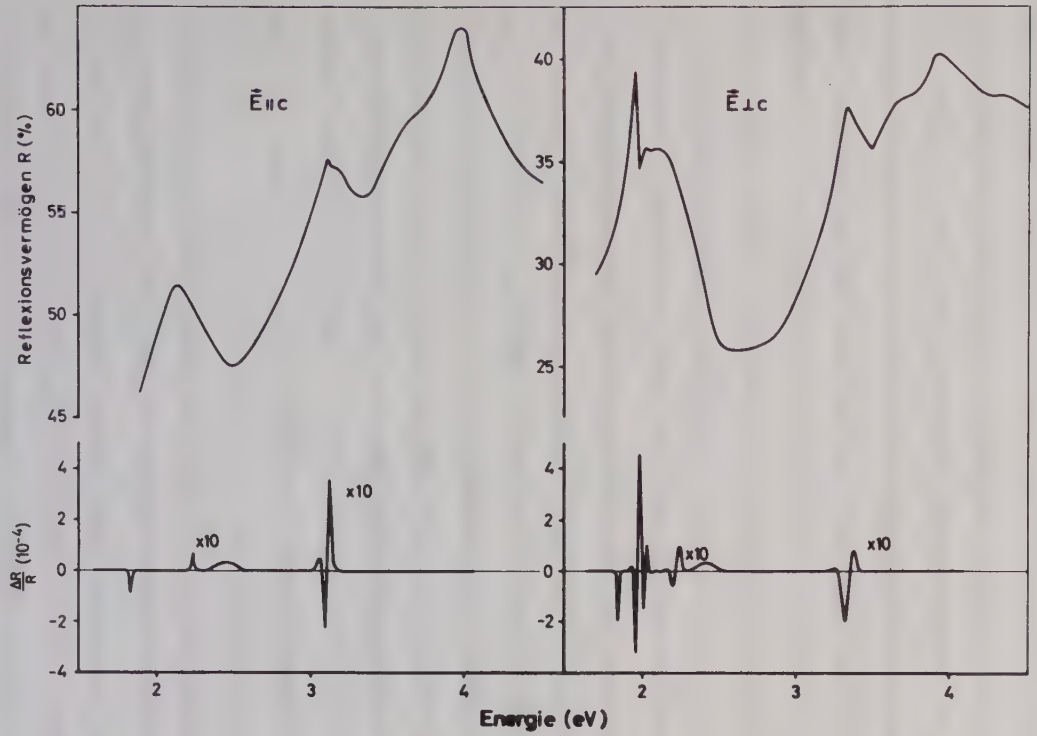

Abb. 2. Vergleich von Reflexionsspektrum R [21,22] und Elektroreflexionsspektrum $\Delta R/R$ von trigonalem Selen für beide Polarisationen des Lichtes. $T = 90^{o}K$, $F = 2{,}5 \cdot 10^{4}$ V/cm. Die mit ×10 markierten Peaks sind um diesen Faktor vergrößert aufgetragen.

nur schwach oder gar nicht bemerkbar machen, wie zum Beispiel die Maxima bei 2,2 eV und bei 4 eV.

Der erste Peak bei 1,85 eV, der für beide Polarisationen beobachtet wird, erwies sich als ein Absorptionseffekt, den die Verschiebung der Absorptionskante im elektrischen Feld verursacht. Bei dieser Energie wird das trigonale Selen durchlässig, so daß sich dem an der Oberfläche reflektierten Licht noch das von der Rückseite reflektierte überlagert. Dieser zusätzliche Anteil wird im Bereich wachsender Durchlässigkeit durch die Absorptionskantenverschiebung im elektrischen Feld moduliert [20] und täuscht so eine Änderung des Reflexionsvermögens vor. Da bei wachsender Feldstärke die Durchlässigkeit sinkt - die Kante verschiebt sich zu kleinerer Energie - ergibt sich ein negatives Signal. Die Abhängigkeit der energetischen Lage und der Amplitude von der Dicke des Kristalles weisen diesen Peak eindeutig als Absorptionseffekt aus. Bei dickeren Kristallen verschwindet er fast völlig, wobei er sich wie die Durchlässigkeit zu kleinerer Energie verschiebt.

Die Strukturen bei höheren Energien werden durch eine Änderung des Reflexionsvermögens verursacht. Bei paralleler Polarisation zeigen sich schwache Maxima bei 2,2 eV und 2,4 eV. Die sehr viel stärkere Struktur bei 3,1 eV gehört zu einem Exciton, wie noch ausführlicher begründet werden wird. Eine KRAMERS-KRONIG-Analyse des Reflexionsspektrums bei 20°K führte TUTIHASI [21] ebenfalls auf die Existenz eines Excitons bei dieser Energie.

Bei senkrechter Polarisation ist vor allem die scharfe ausgeprägte Struktur bei 2 eV bemerkenswert, die zwei Excitonen-Übergängen zuzuordnen ist, von denen der erste sich im Reflexionsspektrum stark bemerkbar macht, während der zweite knapp daneben bisher als Band-Band-Übergang gedeutet wurde. Die weiteren sehr viel schwächeren Elektroreflexionsstrukturen bei 2,2 eV, 2,4 eV und 3,3 eV entsprechen wahrscheinlich Interband-Übergängen.

3.1.2. Die Excitonen bei 2 eV

Besser geeignet für eine ausführliche Besprechung des Elektroreflexionsspektrums ist die Abbildung 3, die links das Spektrum für senkrechte Polarisation bei 2 eV und rechts das für parallele Polarisation bei 3,1 eV in größerer Auflösung bei verschiedener Orientierung des elektrischen Feldes zeigt. Auf den Einfluß der Feldorientierung soll später eingegangen werden.

Während die Peaks bei 2,2 eV und bei 3,1 eV eine einfache Struktur zeigen, ist das Spektrum bei 2 eV komplizierter. Es ist nicht möglich, sie einem Interbandübergang zuzuordnen. Zwar sagt die Theorie bei derartigen Übergängen ähnliche Oszillationen des Reflexionsvermögens voraus, doch müßte dann die Breite dieser Peaks von der elektrischen Feldstärke abhängen, der Abstand der Nullstellen muß dann mit der Feldstärke wachsen [14]. Obwohl die Feldstärke über fast eine Zehnerpotenz variiert wurde, blieb die Lage der Peaks und der Abstand der Nullstellen unverändert.

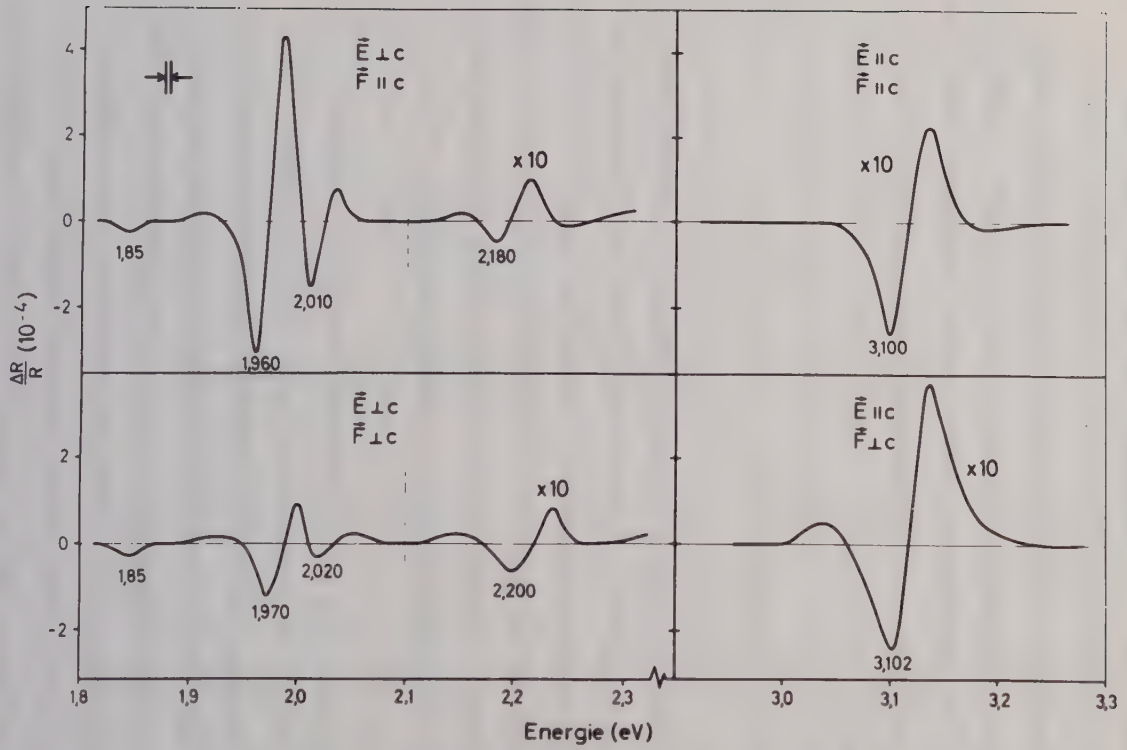

Abb. 3. Elektroreflexion ΔR/R von trigonalem Selen bei 90°K für verschiedene Orientierungen des elektrischen Feldes F. Links ist das Spektrum für senkrechte Polarisation, rechts für parallele Polarisation aufgetragen. Die mit ×10 markierten Peaks sind um diesen Faktor vergrößert aufgetragen.

Diese Struktur ist vielmehr der Tilgung und Verbreiterung von Excitonen-Übergängen zuzuschreiben. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß der erste Peak in der Elektroreflexion bei derselben Energie liegt wie das im Reflexionsvermögen gefundene Exciton.

Kompliziert wird das Spektrum dadurch, daß zwei Übergänge aus einem durch Spin-Bahn-Kopplung schwach aufgespaltenen Valenzband in ein Excitonen-Niveau unter dem Leitungsband stattfinden. Die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden Minima und Maxima ergibt den Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung zu etwa 50 meV. Da der zweite Übergang teilweise durch den ersten überdeckt wird, ist dieser Wert möglicherweise etwas zu hoch. Für andere Kristalle wurden Werte zwischen 46 meV und 50 meV erhalten, was in guter Übereinstimmung mit der von KRAMER und THOMAS errechneten Aufspaltung von 40 meV ist [24]. Bei neueren Messungen der Emissivität des Selens wurde ein Maximum im Infraroten bei 45 meV ebenfalls als Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes gedeutet [25].

Die absoluten Energie-Werte der Minima und Maxima variierten etwas für verschiedene Kristalle oder verschiedene Teile eines Kristalles, was wahrscheinlich auf Verspannung und Verformung der sehr weichen Kristalle zurückzuführen ist.

Bevor auf den Einfluß der Orientierung des elektrischen Feldes eingegangen wird, sei noch auf Abbildung 4 hingewiesen, wo das

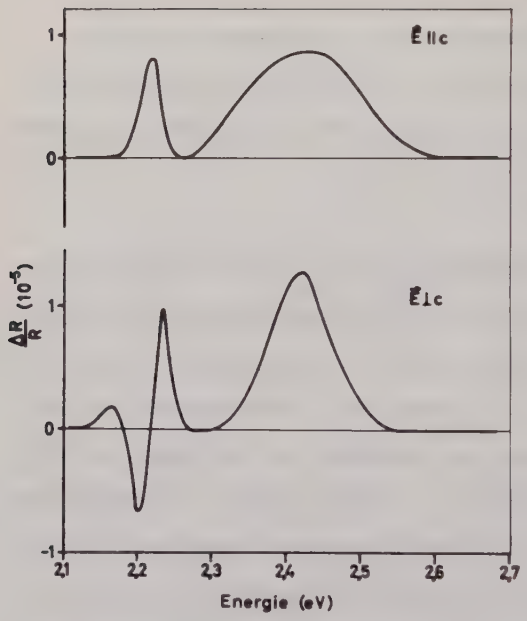

Abb. 4. Elektroreflexion von trigonalem Selen bei 90°K für beide Polarisationen des Lichtes zwischen 2,1 eV und 2,7 eV. Beide Übergänge bei 2,2 eV und bei 2,4 eV werden als Interbandübergänge gedeutet.

Elektroreflexionsspektrum zwischen 2,1 eV und 2,7 eV dargestellt ist. Das breite Maximum bei 2,4 eV tritt hier für beide Polarisationen etwa gleich stark auf, während der Übergang bei 2,2 eV für parallele Polarisation nur schwierig zu beobachten ist. Dieser Übergang scheint daher für senkrechte Polarisation bevorzugt zu sein.

3.1.3 Einfluß der Feldorientierung

Ein deutlicher Einfluß der Richtung des elektrischen Feldes wurde nur bei den Excitonenpeaks bei 2 eV gefunden (Abb. 3). Hier äußert er sich vor allem in der verschiedenen Größe des

Effekts, der bei paralleler Orientierung des Feldes etwa dreimal größer ist als bei senkrechter. Hätte man es mit Interbandübergängen zu tun, so könnte dieser Unterschied auf die Anisotropie der effektiven Massen zurückgeführt werden. Aus Messungen der magnetischen Widerstandsänderung von MELL und STUKE [26] und der akustoelektrischen Stromsättigung von MORT [27] wurde ein Verhältnis der Löcherbeweglichkeit $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$ von 3,5 bestimmt. Welche Rolle das Massenverhältnis $m^*_{\perp}/m^*_{\parallel}$ bei der hier beobachteten Tilgung der Excitonen spielt, ist nicht bekannt, da die reduzierten Massen jedoch in die Bindungsenergien der Excitonen eingehen, ist ein solcher Einfluß eigentlich zu erwarten.

Die Übergänge bei 2,2 eV und bei 3,1 eV verhalten sich, wie die Abbildung 3 zeigt, bezüglich der Feldorientierung weit weniger anisotrop. Das trifft auch für die hier nicht berücksichtigten Übergänge zu. Man kann daraus schließen, daß die beteiligten Bänder weit weniger anisotrop verlaufen.

3.1.4 Temperaturverhalten der Spektren

Um weitere Informationen für die Zuordnung der beobachteten Übergänge zu erhalten, wurde auch das Temperaturverhalten des Elektroreflexionsspektrums untersucht. Da die mit der Temperatur rasch wachsende Leitfähigkeit die Anwendung hoher Felder bei dieser Elektrodenanordnung erschwerte, blieb diese Untersuchung auf einen Temperaturbereich unterhalb 180°K beschränkt.

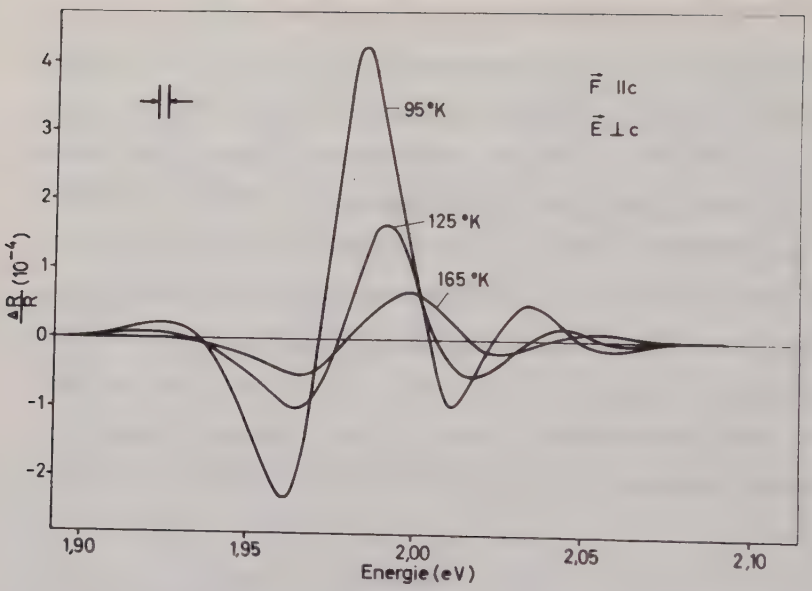

Abb. 5. Trigonales Selen. Elektroreflexionsspektren der Excitonen an der Bandkante für senkrechte Polarisation bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abbildung 5 zeigt das Elektroreflexionsspektrum der Excitonen-Übergänge an der Bandkante bei verschiedenen Temperaturen. Außer einer Verschiebung der Peaks zu höherer Energie mit wachsender Temperatur ist ein starkes Abfallen der Amplituden zu beobachten, wobei sich die Struktur auch etwas verbreitert. Diese starke Temperaturabhängigkeit der Amplituden ist ein weiteres Argument für die Zuordnung zu Excitonen und wurde für solche Übergänge auch an anderen Halbleitern beobachtet [10,28]. Da beide Übergänge bei höherer Temperatur ungefähr gleich geschwächt werden, ist es unwahrscheinlich, daß es sich um den Grundzustand und den ersten Anregungszu-

stand eines Excitons handelt. Wegen der viel kleineren Bindungsenergie müßte der Anregungszustand stärker geschwächt werden.

Da der Übergang bei 3,1 eV und paralleler Polarisation in ähnlicher Weise mit höherer Temperatur verschwindet, wird auch diese Struktur einem Exciton zugeordnet. Bei den anderen Elektroreflexionspeaks war die Temperaturabhängigkeit wegen des kleinen Effekts sehr schwierig zu untersuchen, doch wurden hier die Amplituden mit wachsender Temperatur viel weniger geschwächt. Diese Strukturen gehören daher wahrscheinlich zu Interbandübergängen, ohne daß allerdings Excitonen völlig ausgeschlossen werden können. Eine endgültige Klärung dieser Frage könnten Messungen bei tieferen Temperaturen bis hinab zu flüssigem Helium bringen.

Von Interesse ist auch die Temperaturverschiebung der energetischen Lage der beobachteten Übergänge, die in Abbildung 6 dargestellt ist. Trotz des kleinen Temperaturintervalls läßt sich die Energieverschiebung wegen der Schärfe der Elektroreflexionspeaks gut bestimmen. Nur für den breiten Peak bei 2,4 eV war das nicht möglich. Wie auch schon von Untersuchungen des Reflexionsvermögens her bekannt ist, haben die Übergänge bei 3,1 eV und 3,3 eV einen negativen Temperaturkoeffizienten [21]. Von größerem Interesse sind aber die Übergänge an der Bandkante bei 2 eV, die einen positiven Koeffizienten haben. Messungen von HENRION zufolge verschiebt sich das breite Reflexions-

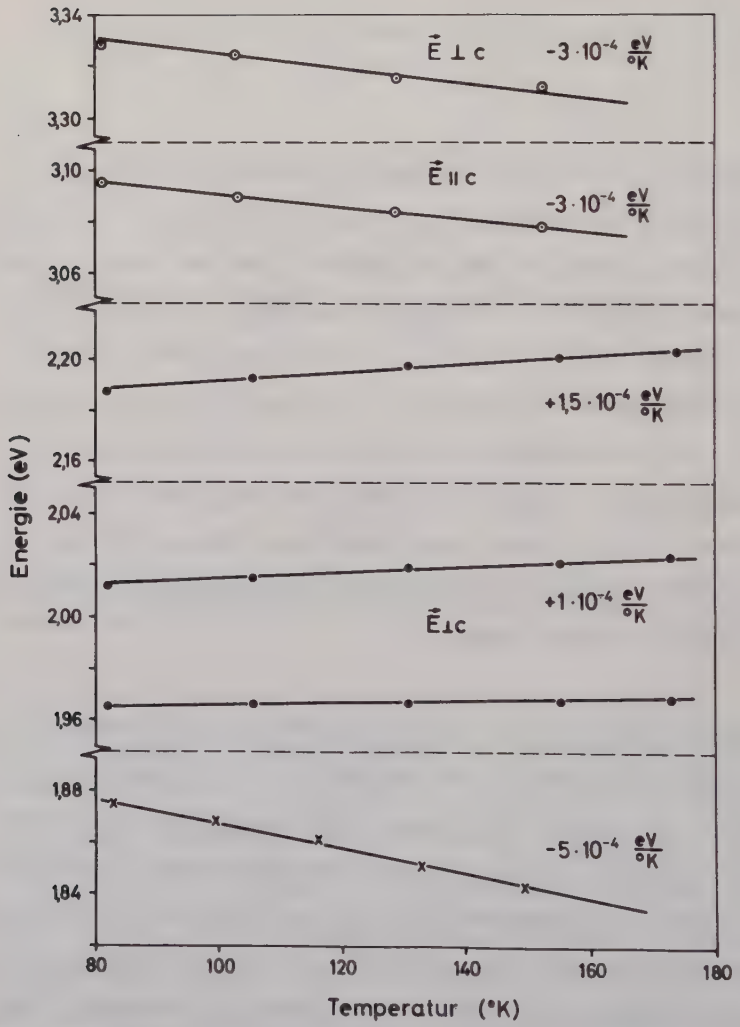

Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage der in Elektroreflexion beobachteten Übergänge des trigonalen Selens. Die unterste Kurve zeigt die Verschiebung des Elektroabsorptionspeaks und damit die der exponentiellen Kante.

maximum bei 2,2 eV mit wachsender Temperatur zu kleinerer Energie [22]. Das wird auch für das Exciton bei 1,96 eV behauptet, doch ist die Bestimmung der Übergangsenergie bei höherer Temperatur wegen der starken Verbreiterung des Excitons sehr viel ungenauer, was den Widerspruch erklären könnte. Das Maximum der Elektroabsorption bei 1,85 eV verschiebt sich wie die Absorptionskante mit wachsender Temperatur zu kleinerer Energie.

Das verschiedene Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten des Excitons an der Bandkante und der Absorptionskante kann durch die temperaturabhängige Steigung der exponentiellen Kante erklärt werden [29,30], wie es in Abbildung 7 schematisch dargestellt ist. Das Exciton und damit auch die direkte Bandkante

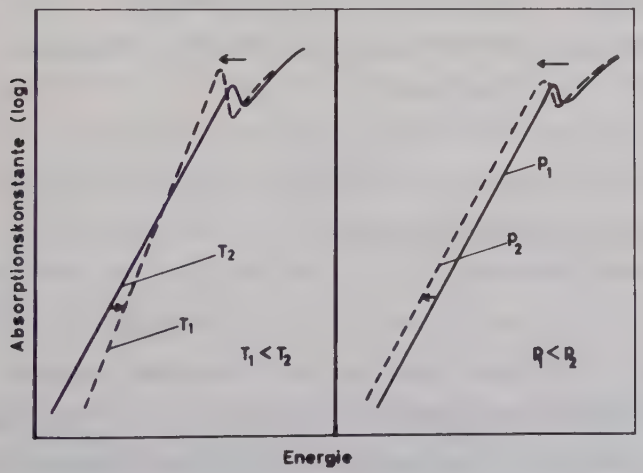

Abb. 7. Trigonales Selen. Schematische Darstellung der Verschiebung der Absorptionskante und des Excitonenüberganges an der Bandkante links bei Temperaturänderung und rechts bei Druckänderung.

verschieben sich bei höherer Temperatur zu größerer Energie, da jedoch gleichzeitig die Kantensteigung flacher wird, ergibt sich in dem Bereich der Absorptionskante, in dem man die Durchlässigkeit der Einkristalle messen kann ($K < 10^3$ cm^{-1}), ein negativer Temperaturkoeffizient der Absorptionskante. Damit wird auch der lang bekannte Widerspruch zwischen Druck- und Temperaturkoeffizient der Absorptionskante des trigonalen Selens verständlich. Vernachlässigt man den Phononenanteil bei der Verschiebung des Gaps und betrachtet nur den Einfluß der Gitterkonstanten, so entspricht ein Ansteigen des hydrostatischen Drucks einer Abnahme der Temperatur. Mit wachsendem Druck verschiebt sich das Gap ebenso wie bei einer entsprechenden Abnahme der Temperatur zu kleiner Energie. Da aber im Unterschied zur Temperaturänderung bei Änderung des Drucks sich die Kantensteigung nicht oder nur wenig ändert, verschiebt sich auch die Absorptionskante mit wachsendem Druck zu kleinerer Energie [31].

3.2 Das Signal in der Grundfrequenz

Im bisher behandelten Teil wurde die Elektroreflexion in der ersten Oberwelle untersucht, also bei der doppelten Frequenz des angelegten elektrischen Feldes, ausgehend von der Annahme, daß positive und negative Halbwelle des elektrischen Feldes den gleichen Einfluß auf das Reflexionsvermögen der Probe haben. Diese Forderung allein genügt jedoch nicht; notwendig

ist zusätzlich, daß die Amplitude der Elektroreflexion proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke wächst. Nur dann erhält man bei Anlegen einer sinus-förmigen Wechselspannung eine sinus-förmige Modulation des Reflexionsvermögens mit der doppelten Frequenz. Bei anderen Feldstärkenabhängigkeiten dagegen wird diese Modulation anharmonisch. Eine Fourier-Zerlegung, wie sie der verwendete Lock-in-Verstärker durchführt, wird daher auch Anteile bei anderen Frequenzen als der doppelten des Wechselfeldes ergeben.

Die Untersuchung der Feldstärkenabhängigkeit in den Excitonenlinien ergab ein überproportionales Anwachsen der Elektroreflexions-Amplituden mit der elektrischen Feldstärke, wobei die Lage der Peaks unverändert blieb. Diese Abhängigkeit läßt sich durch ein Potenzgesetz beschreiben mit Potenzen kleiner als 2. Für verschiedene Kristalle ergaben sich allerdings unterschiedliche Werte. Nach der vorausgegangenen Überlegung ist also auch bei anderen Frequenzen als der doppelten des angelegten Feldes ein Elektroreflexionssignal zu erwarten. Der Anteil der höheren Harmonischen war zu gering, um gemessen zu werden, der Anteil mit der Grundfrequenz soll im folgenden näher behandelt werden.

Alle bisher beschriebenen Übergänge wurden auch bei der Grundfrequenz gefunden. Es zeigt sich jedoch, daß dieses Spektrum nicht einfach durch die Anharmonizität des Elektroreflexionssignals erklärt werden kann. Zwar treten keine neuen Übergänge

auf, doch ist das Verhältnis der Amplituden in der Grundwelle zu denen in der doppelten Frequenz bei den einzelnen Übergängen zu verschieden, um mit einer unterschiedlichen Feldstärkenabhängigkeit verstanden zu werden. Vor allem der Übergang bei 2,4 eV tritt in der Grundwelle für beide Polarisationen viel deutlicher hervor, während der benachbarte bei 2,2 eV fast verschwindet. Die Excitonen an der Bandkante zeigen auch hier einen starken Einfluß der Feldorientierung, der in Abbildung 8 ausführlich dargestellt ist.

Im rechten Teil ist das Excitonenspektrum in der Grundfrequenz aufgetragen, links noch einmal zum besseren Vergleich die Kurven bei der doppelten Frequenz. Wie bereits besprochen, äußert sich hier der Einfluß des elektrischen Feldes in der Größe des Effekts, während die Form weitgehend gleich bleibt. Anders ist es jedoch in der Grundfrequenz. Nicht die Änderung der Amplitude ist hier das Auffällige, sondern das Verhalten des zweiten Excitons. Bei paralleler Feldorientierung ist weder in Größe noch Form der Struktur etwas anderes zu bemerken als es schon von der ersten Oberwelle her bekannt war. Bei senkrechter Orientierung dagegen erkennt man einige Unterschiede; die Amplitude ist viel größer und etwas zu höherer Energie verschoben. Diese Verschiebung schwankt zwischen 4 meV und 10 meV. Der zweite Excitonenübergang dagegen ist nur noch schwach zu erkennen, bei diesem Bild hier als eine Schulter im Abfall des positiven Peaks, bei anderen Kristallen etwas deutlicher als Einsattelung. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden, sicher ist jedoch, daß eine Anharmoni-

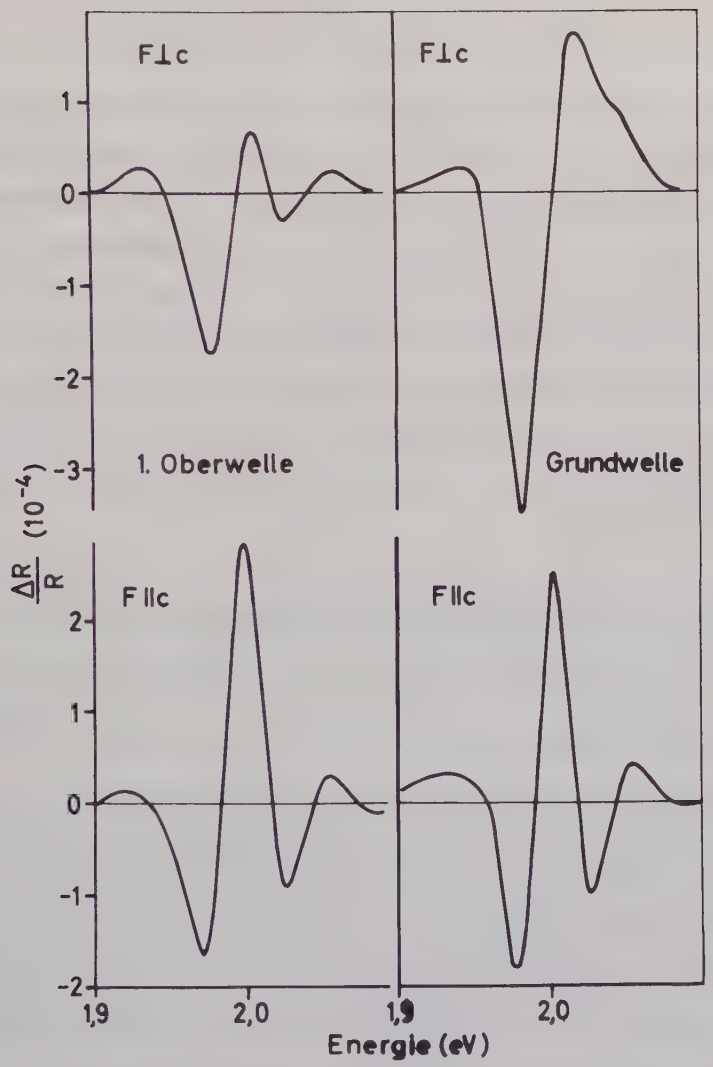

Abb. 8. Trigonales Selen. Einfluß der Feldorientierung auf das Elektroreflexionsspektrum der Excitonen an der Bandkante. Rechts ist das Signal mit der Grundfrequenz, also der Frequenz des angelegten Wechselfeldes aufgetragen, links das Signal mit der doppelten Frequenz. $F = 2{,}2 \cdot 10^4$ V/cm.

zität des Signals nicht die Ursache sein kann. Auffällig ist, daß gerade bei senkrechter Orientierung des Feldes das Signal in der Grundfrequenz von dem in der ersten Oberwelle so verschieden ist. Positive und negative Halbwelle haben offenbar einen unterschiedlichen Einfluß auf das Reflexionsvermögen und bewirken so ein ausgeprägtes Signal in der Grundfrequenz. Das paßt sehr gut zu der Beobachtung, daß Selen auch stark piezoelektrisch ist. Das Fehlen eines Inversionszentrums könnte ebenfalls zur Erklärung des starken Anteils in der Grundfrequenz beitragen, ebenso die Möglichkeit, daß der beobachtete Übergang nicht genau an einem Symmetriepunkt in der Brillouin-Zone stattfindet.

Leider ist über den Einfluß elektrischer Felder auf Excitonen weit weniger bekannt als über den auf Interband-Übergänge, so daß dieser Effekt in der Grundfrequenz nicht völlig verstanden werden kann. Offen bleibt auch, ob die beobachteten Strukturen durch eine teilweise Tilgung und Verbreiterung der Excitonen oder durch eine Verschiebung ihrer energetischen Lage zustande kommen. Die verhältnismäßig breiten Excitonen des Selens erlaubten keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten. Die Lage der Peaks deutet allerdings auf eine Tilgung und Verbreiterung hin, da das erste Maximum der Elektroreflexion mit dem Reflexionspeak des Excitons zusammenfällt, während bei einer Verschiebung der Excitonen die Maxima der Elektroreflexion auf den Flanken der Reflexionspeaks liegen müßten.

3.3 Diskussion der Ergebnisse an trigonalem Selen

Zur Deutung der beobachteten Übergänge wird in der Folge meist das in Abbildung 9 dargestellte Bändermodell von SANDROCK und TREUSCH herangezogen [32]. Bild 10 zeigt die Brillouin-Zone des trigonalen Selens. Nach diesem Modell liegt in Übereinstimmung mit einer neuen Rechnung von SANDROCK [33] das direkte Gap in oder nahe bei H am Rand der Brillouin-Zone. Hier ist im obersten Valenzband eine starke Massenanisotropie vorhanden mit $m^*_\perp > m^*_\parallel$, da parallel zur c-Achse die Krümmung der Bänder beträchtlich größer ist als senkrecht dazu. Das ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer starken Abhängigkeit der Elektroreflexionsstrukturen an der Bandkante von der Orientierung des elektrischen Feldes. Der ähnliche Temperaturkoeffizient des Peaks bei 2,2 eV läßt auch diesen Übergang bei H vermuten.

Die Strukturen bei 3,1 eV und 3,3 eV, die beide einen negativen Temperaturkoeffizienten ihrer energetischen Lage zeigen, werden dem direkten Gap in oder bei Z zugeordnet, wo die Massenanisotropie nur klein ist. Bei diesen Strukturen wurde nur ein geringer Einfluß der Feldorientierung festgestellt.

Das wichtigste Argument für die hier getroffene Zuordnung ist aber, daß nur so die experimentell gefundenen Auswahlregeln zu erfüllen sind. Die Übergänge mit ihren Auswahlregeln sind

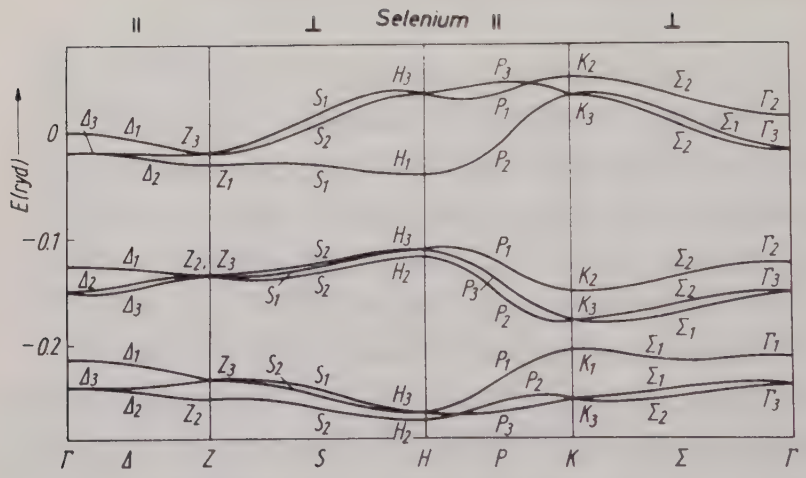

Abb. 9. Bändermodell des trigonalen Selens nach SANDROCK und TREUSCH [32]. Das direkte Gap liegt in Übereinstimmung mit anderen Rechnungen im Punkt H oder nahe dabei. In diesem Punkt verlaufen Valenzband und Leitungsband stark anisotrop.

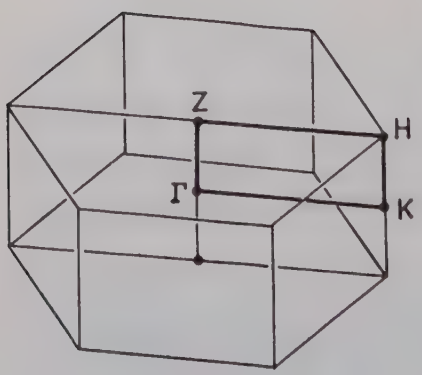

Abb. 10. Brillouin-Zone des trigonalen Selens. Das Bändermodell aus Abb. 9 wurde entlang des hier eingezeichneten Weges von Γ über Z, H und K nach Γ berechnet.

in Bild 11 dargestellt. Im Punkt H führt der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung des Valenzbandes H_3 [24] in drei eng benachbarte Terme. Da eine solche Aufspaltung in Z nicht auftritt, wurde hier das für den spinlosen Fall berechnete Modell aus Abbildung 9 übernommen.

Den sehr ausgeprägten Strukturen an der Bandkante entsprechen Übergänge in ein Excitonen-Niveau unter dem H_6-Leitungsband aus zwei Valenzbändern H_5 und H_4, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung um etwa 50 meV aufgespalten sind. Beide Übergänge sind aus Symmetriegründen nur für senkrechte Polarisation erlaubt und werden bei paralleler Polarisation auch nicht beobachtet. Der Übergang aus dem nächsten Valenzband H_6, das nach Rechnungen von KRAMER und THOMAS unter dem H_4-Term liegen sollte [24], ist bei Berücksichtigung des Spins für beide Polarisationen erlaubt, im spinlosen Fall jedoch nur für senkrechte Polarisation. Separiert man Orts- und Spin-Koordinaten und stellt die Wellenfunktionen wie üblich als Produkt aus Ortsfunktion und Spinanteil dar, so sollte man erwarten, daß bei paralleler Polarisation der Übergang weniger deutlich zu beobachten ist. Ein solches Verhalten zeigt der Peak bei 2,2 eV, der zwar für beide Polarisationen auftritt, parallel aber viel schwächer als senkrecht.

Eine Zuordnung dieses Peaks zum H_6-H_6-Übergang scheint daher gerechtfertigt. Nimmt man für die Excitonen an der Bandkante eine Bindungsenergie von 100 meV an, wie sie nach einer von

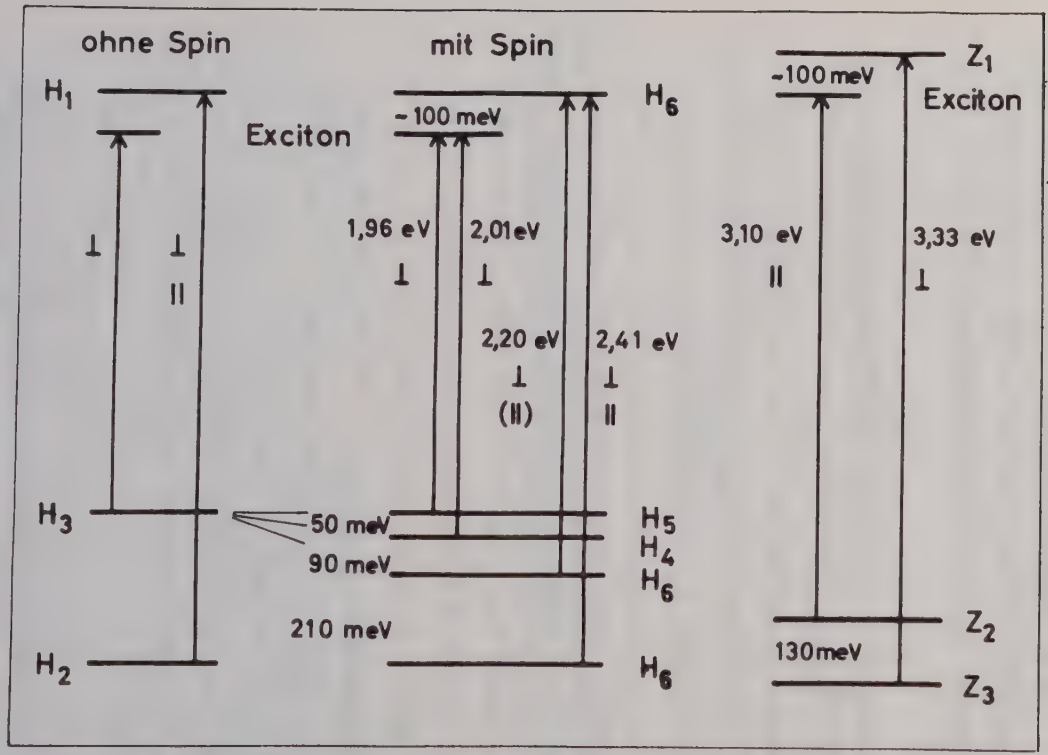

Abb. 11. Termschema des trigonalen Selens in H und Z, wie es sich aus der Elektroreflexion in Übereinstimmung mit dem Bändermodell aus Abb. 9 und den Auswahlregeln ergibt. Im Punkt H spaltet das Valenzband H_3 durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in drei Valenzbänder auf.

HOPFIELD [34] für anisotrope Kristalle angegebenen Formel mit den aus dem FRANZ-KELDYSH-Effekt ermittelten Massen folgt [20], so ergibt sich, daß der H_6-Term 90 meV unter dem H_4-Term liegt. Dieser Wert ist größer als aus der Arbeit von KRAMER und THOMAS zu entnehmen ist. Es ist jedoch leicht möglich, daß die Bindungsenergie der Excitonen größer ist, wodurch sich diese Diskrepanz vermindern würde. Die Excitonenradien von etwa 3 Å, wie sie nach dem WANNIERschen Modell aus der Bindungsenergie von 100 meV folgen, sind in der Größenordnung des Gitterabstandes, so daß die Anwendung des WANNIER-Modells und damit der HOPFIELDschen Formel nicht mehr gerechtfertigt scheint. Auch die Bestimmung der effektiven Massen aus der Kantenverschiebung im elektrischen Feld ist nach neueren Überlegungen keine zuverlässige Methode.

Das niedrige breite Maximum bei 2,4 eV, das bei beiden Polarisationen auftritt, wird schließlich einem Übergang aus dem tiefsten Valenzband H_6 in das Leitungsband zugeordnet. Dieser Übergang ist auch ohne Berücksichtigung des Spins immer erlaubt.

Die Zuordnung der Peaks bei 2,2 eV und 2,4 eV ist verschieden von der, wie sie auf der Moskau-Konferenz im letzten Jahr vorgetragen wurde [35]. Zu diesem Zeitpunkt war die Existenz des breiten Maximums bei 2,4 eV für parallele Polarisation noch nicht gesichert, so daß der jetzt diesem Peak zugeschriebene Übergang damals dem Peak bei 2,2 eV zugeordnet wurde. Offen blieb dabei die Frage nach einem Übergang aus dem dritten Term H_6 des durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Valenzbandes H_3 in das Leitungsband. Auch die Polarisations-

abhängigkeit des Übergangs bei 2,2 eV blieb unberücksichtigt. Die jetzt getroffene Zuordnung hat diese Mängel nicht mehr und scheint daher die bessere zu sein.

Die nächsten Übergänge im Elektroreflexionsspektrum lassen sich in guter Übereinstimmung mit den Auswahlregeln dem Punkt Z zuordnen. Dem Exciton bei 3,1 eV entspricht der nur parallel erlaubte Übergang von Z_2 nach Z_1, dem Peak bei 3,3 eV der senkrecht erlaubte Übergang von Z_3 nach Z_1.

Es bleibt noch die Frage, warum einige der sehr ausgeprägten Maxima des Reflexionsvermögens im Spektrum der Elektroreflexion nicht oder nur sehr schwach auftreten. Der Grund liegt wohl darin, daß die Elektroreflexion neben den Excitonen vor allem auf Übergänge an kritischen Punkten anspricht, die bei Selen offenbar nur sehr wenig zum Reflexionsvermögen beitragen. Diesen Reflexionsmaxima sind Übergänge entlang von Achsen oder in größeren Bereichen der Brillouin-Zone zuzuordnen, was bei den sehr flach verlaufenden Bändern des Selens nicht verwundert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Bandstrukturrechnungen von SANDROCK, der bei der Auswertung der Beiträge verschiedener Gebiete der Brillouin-Zone zum Spektrum der optischen Konstanten fand, daß eine Lokalisierung der Übergänge nur beschränkt möglich ist [33].

4. Elektroreflexion an amorphem Selen

Geht man davon aus, daß Elektroreflexion vor allem auf Excitonen und Übergänge an kritischen Punkten anspricht, so erscheint sie für amorphe Stoffe wenig erfolgversprechend. In den Spektren des Reflexionsvermögens oder der Absorption amorpher Stoffe fehlen die für Excitonen in Kristallen so charakteristischen scharfen Linien. Lediglich die in festem Xenon sehr ausgeprägten Excitonen scheinen auch noch in der flüssigen Phase vorhanden, wenn auch sehr verbreitert [36]. Das Konzept der kritischen Punkte ist erst recht nicht verwendbar, da es an den Begriff der Brillouin-Zone gebunden ist, die für amorphe Stoffe mit ihren unregelmäßig angeordneten Atomen ihren Sinn verliert. Der zur Klassifizierung der Zustände in kristallinen Festkörpern so nützliche Wellenzahlvektor $\vec{k}$ ist in der amorphen Phase nicht mehr definiert.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

4.1.1 Das Elektroreflexionsspektrum

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Absorptionskante des amorphen Selens sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes ähnlich verschiebt wie die des trigonalen Selens [20]. Es schien daher möglich, auch einen Einfluß des elektrischen Feldes auf das Reflexionsvermögen nachzuweisen. Dazu waren allerdings sehr viel höhere Feldstärken notwendig

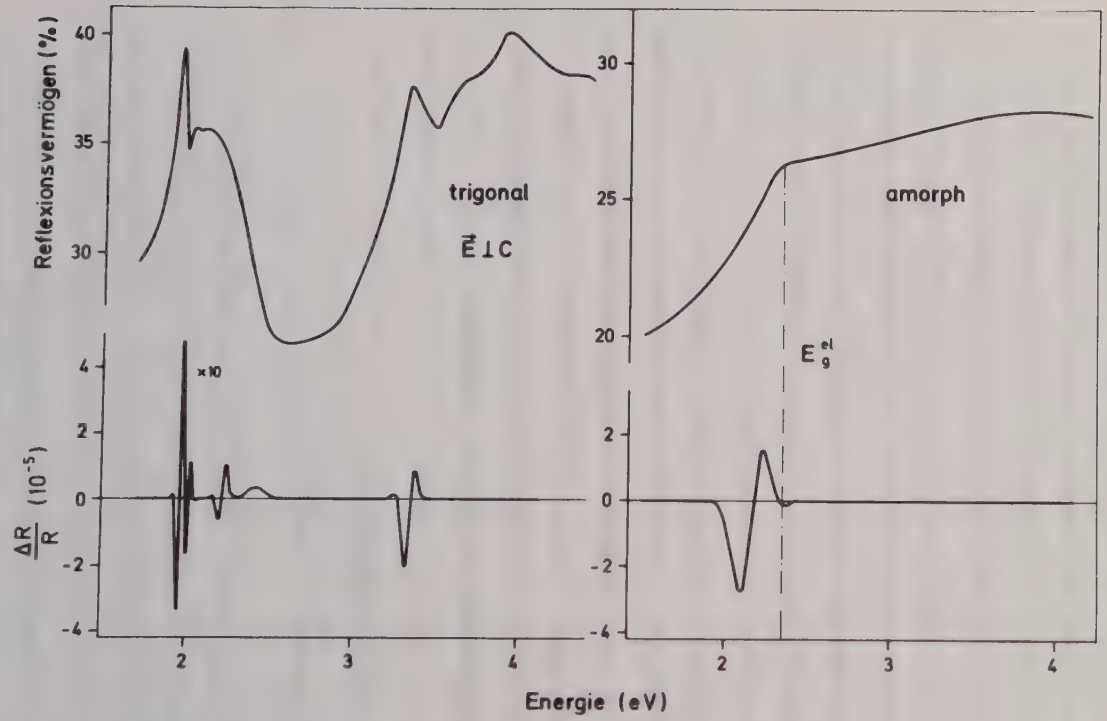

Abb. 12. Der rechte Teil zeigt das Reflexionsvermögen R [37,38] und das Elektroreflexionsspektrum von amorphem Selen bei 295°K. Im linken Teil sind zum Vergleich die entsprechenden Kurven für trigonales Selen aufgetragen. Die mit ×10 markierten Peaks sind um den Faktor 10 größer als es dem Ordinatenmaßstab entspricht.

als beim trigonalen Selen, weshalb eine Sandwichanordnung gewählt wurde. Wie beim trigonalen Selen wurde das Spektrum in der Fundamentalfrequenz, also der Frequenz des angelegten Wechselfeldes und in der ersten Oberwelle untersucht.

Abbildung 12 zeigt einen Vergleich zwischen dem Reflexionsspektrum [37,38] des amorphen Selens und dem Elektroreflexionsspektrum, das bei Zimmertemperatur aufgenommen wurde. Im linken Teil des Bildes sind zum Vergleich die entsprechenden Kurven für das trigonale Selen bei senkrechter Polarisation aufgetragen. Die Feldstärke betrug beim amorphen Selen etwa $2 \cdot 10^5$ V/cm und war damit rund eine Größenordnung höher als bei trigonalem Selen.

Das Reflexionsspektrum von amorphem Selen ist im Vergleich zu dem des trigonalen Selens arm an Struktur. Die einzige bemerkenswerte Stelle ist der Knick bei 2,3 eV, wo der elektrische Bandabstand liegt [39,40]. Auch das Elektroreflexionsspektrum zeigt nur eine Struktur, die aber vor dem elektrischen Bandabstand liegt. Der erste Peak ist bei 2,1 eV zu finden, der zweite etwas oberhalb von 2,2 eV.

Das Elektroreflexionsspektrum des amorphen Selens ist in Abbildung 13 noch einmal ausführlicher dargestellt. Die ausgezogene Kurve zeigt das Signal in der Grundfrequenz, die gestrichelte das in der ersten Oberwelle. Der Peak bei 1,82 eV ist ein Absorptionseffekt, der durch die Kantenverschiebung im

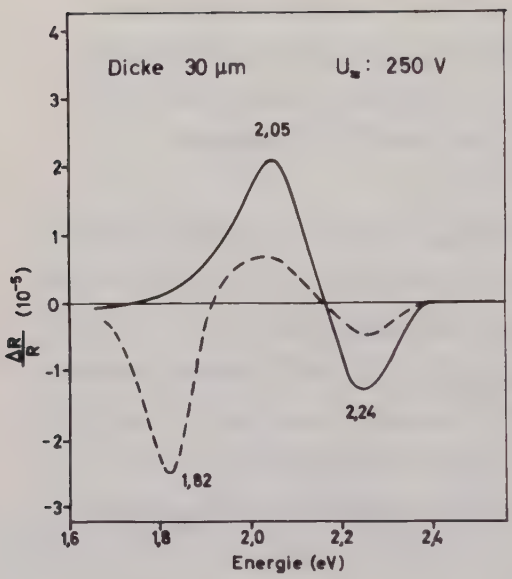

Abb. 13. Elektroreflexion von amorphem Selen in der Grundfrequenz (ausgezogene Kurve) und in der doppelten Frequenz (gestrichelte Kurve) bei Zimmertemperatur. Bei diesen Kurven wurde dem angelegten Wechselfeld keine Gleichspannung überlagert.

elektrischen Feld zustande kommt und genau dem ersten Peak beim trigonalen Selen entspricht. Da diese Kantenverschiebung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, erscheint dieser Effekt nur in der ersten Oberwelle. Bei dickeren Schichten verschiebt sich dieser Peak zu kleinerer Energie und verschwindet bei aufgerauhten Rückseiten der Probe. Die beiden anderen Maxima entsprechen einer Änderung des Reflexionsvermögens, hier jedoch mit anderem Vorzeichen als in Abbildung 12 gezeigt wurde. In Abbildung 12 fehlt auch der Absorptionspeak, da diese Kurve an einer Probe mit aufgerauhter Rückseite aufgenommen wurde. Eine Erklärung für den Vorzeichenwechsel wird im folgenden Abschnitt gegeben.

4.1.2 Einfluß der Potentialbarrieren an der Oberfläche

Die für amorphes Selen verwendete Sandwichanordnung schafft in der reflektierenden Oberfläche andere Verhältnisse als sie beim trigonalen Selen mit den Oberflächenelektroden bestanden. Am Kontakt von amorphem Selen und durchsichtiger Deckelektrode bildet sich eine Potentialbarriere, die zu einem Verbiegen der Energiebänder führt. So besteht in der Oberfläche des amorphen Selens bereits ohne äußere Spannung eine hohe elektrische Feldstärke, die durch das von außen angelegte Wechselfeld moduliert wird. Positive und negative Halbwelle des Wechselfeldes haben also einen unterschiedlichen Einfluß auf das Reflexionsvermögen. Man hat daher ein Elektroreflexionssignal mit der Frequenz des angelegten Feldes zu erwarten, dessen Amplitude von der durch die Bandverbiegung aufgeprägten Feldstärke abhängen sollte.

Verändert man diese Feldstärke und damit auch die Bandverbiegung durch eine von außen überlagerte Gleichspannung, so sollte sich auch das Elektroreflexionssignal ändern. Das Ergebnis ist in Abbildung 14 zu sehen. Bei positiver Vorspannung der durchsichtigen Elektrode vergrößert sich das Elektroreflexionssignal, was auf eine Verstärkung der Bandverbiegung hindeutet. Bei negativer Vorspannung wird das Signal schwächer, die Bandverbiegung also geringer. Leider reichten die verwendbaren Feldstärken nicht aus, auch einen Vorzeichenwechsel der Elektroreflexionsstruktur herbeizuführen, was einer Umkehrung

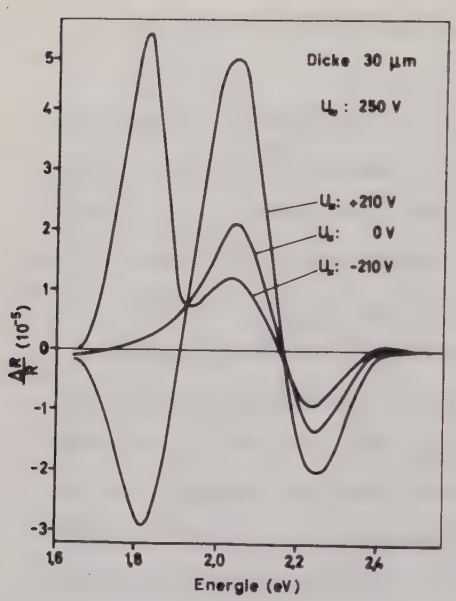

Abb. 14. Amorphes Selen. Einfluß der Bandverbiegung in der Oberfläche durch Überlagerung von Gleichspannung auf das Elektroreflexionsspektrum in der Grundfrequenz. Der Peak bei 1,8 eV ist ein Absorptionseffekt.

der Bandverbiegung entsprochen hätte. Dies läßt sich jedoch durch Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials erreichen. Bei der hier gezeigten Probe bestand die durchsichtige Elektrode aus einer dünnen Goldschicht. Ein ähnliches Signal erhält man mit einer CdO-Elektrode mit viel Cd-Überschuß. Verwendet man dagegen eine CdO-Elektrode mit geringem Cd-Überschuß, so ergibt das einen Vorzeichenwechsel der Elektroreflexionsstruktur.

Der ausgeprägte Peak bei 1,8 eV ist wieder der Absorptionseffekt, wie er durch die Kantenverschiebung im elektrischen Feld zustande kommt. Sein Vorzeichenwechsel kommt dadurch zustande, daß bei negativer Vorspannung das Wechselfeld die Feldstärke in der Probe zunächst verkleinert, wobei die Durchlässigkeit wächst, was einen positiven Effekt ergibt. Bei

positiver Vorspannung dagegen wird die Feldstärke in der Probe zunächst vergrößert, die Durchlässigkeit sinkt und man erhält einen negativen Effekt. Das sehr unterschiedliche Verhalten von Absorptionseffekt und Reflexionseffekt unterstreicht noch den Einfluß der Oberflächenrandschicht auf die Elektroreflexion.

Je nach der verwendeten Elektrode erhält man in der Oberfläche des amorphen Selens offenbar eine Anreicherungsrandschicht oder eine Sperrschicht. Die Beobachtung, daß bei positiver Vorspannung des n-leitenden CdO mit starkem Cd-Überschuß die Feldstärke in der Oberfläche des p-leitenden amorphen Selens größer wird, deutet auf eine Sperrschicht hin. Enthält das CdO jedoch nur einen geringen Cd-Überschuß, so besteht diese Sperrschicht nicht mehr; es ist sogar möglich, daß man dann eine Anreicherungsrandschicht hat, wie man aus der Vorzeichenumkehr der Elektroreflexion vermuten kann. Die Sperrschicht wird daher möglicherweise über den Cd-Überschuß gebildet, der sich mit dem Selen zu einer dünnen Schicht aus CdSe verbindet, die für die Verarmungsrandschicht sorgt.

Bei Verwendung der Goldelektroden ist nicht klar, ob man es mit einer Sperrschicht oder einer Anreicherungsrandschicht zu tun hat. Im ersten Fall hätte man aus dem Goldkontakt eine Injektion von Minoritätsträgern, also Elektronen ins Selen, im zweiten Fall müßten Löcher injiziert werden. Beide Annahmen könnten die Abhängigkeit der Elektroreflexion von der über-

lagerten Gleichspannung erklären. Welchen Fall man wirklich vorliegen hat, läßt sich aber aus diesen Messungen allein nicht klären.

Die mit CdO kontaktierten Proben zeigten bei 2,38 eV in der Grundwelle ein weiteres starkes Maximum, das bei Verwendung einer Goldschicht als durchsichtige Elektrode völlig fehlte. Dieser Übergang gehört daher nicht zum Selen, sondern ist dem CdO zuzuordnen, das bei dieser Energie sein direktes Gap hat [41]. Weitere Peaks bei 2,75 eV und manchmal bei 2,55 eV traten in der Grundwelle ebenfalls nur bei CdO-Elektroden auf. Auch sie sind dem CdO, vielleicht auch dem CdSe zuzuordnen.

4.1.3 Einfluß der Temperatur

Wie beim trigonalen Selen wurde auch beim amorphen die Abhängigkeit der Elektroreflexion von der Temperatur untersucht. Da die Schichten beim Abkühlen von glatten Trägern aus Quarz oder Glas abplatzten, wurden Schichten verwendet, die zur besseren Haftung auf rauhe Metallunterlagen aufgebracht waren. Um eine Verfälschung des Ergebnisses als Folge der sich mit der Temperatur eventuell ändernden Bandverbiegung zu vermeiden, wurde nur die Elektroreflexion in der ersten Oberwelle herangezogen, da diese Signale gegen die Bandverbiegung viel unempfindlicher sind. Abbildung 15 zeigt das Elektroreflexionsspektrum bei drei verschiedenen Temperaturen. Der Absorptionspeak fehlt wegen der aufgerauhten Unterlage. Mit sinkender Temperatur

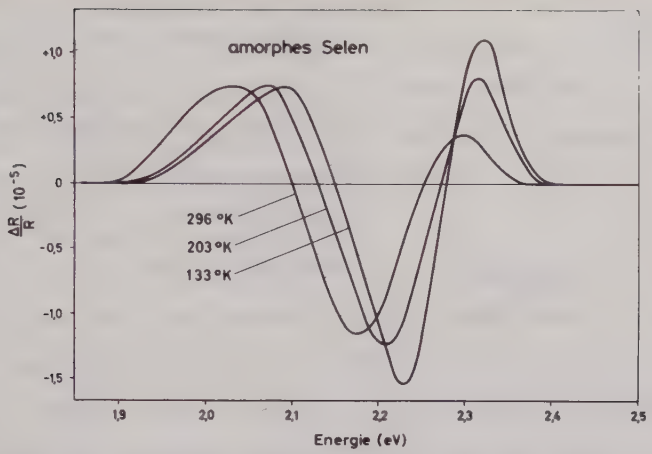

Abb. 15. Einfluß der Temperatur auf das Elektroreflexionsspektrum von amorphem Selen

verschiebt sich die beobachtete Struktur zu höherer Energie, wird aber nur wenig schärfer. Auch die Amplituden ändern sich kaum.

Die energetische Lage der Elektroreflexionsmaxima ist in Abbildung 16 über der Temperatur aufgetragen. Die beiden Kurven mit den offenen Kreisen gehören zum trigonalen Selen und sind zum besseren Vergleich mit eingezeichnet. Die untere Gerade zeigt die Verschiebung eines der Excitonen an der Bandkante und damit die Temperaturverschiebung des direkten Gaps beim trigonalen Selen. Die Verschiebung der Elektroreflexionsmaxima des amorphen Selens wird durch die schwarzen Punkte dargestellt. Im Gegensatz zum trigonalen Selen findet man hier einen negativen Temperaturkoeffizienten. Dieses un-

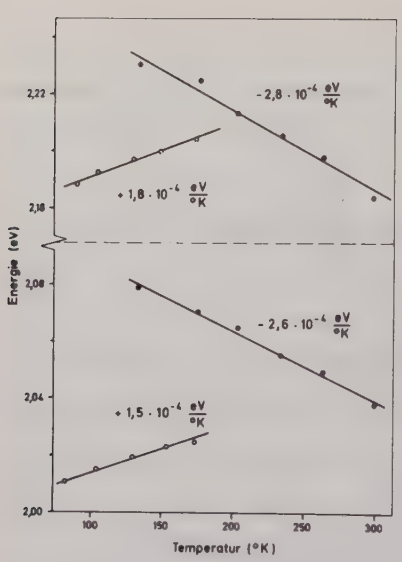

Abb. 16. Temperaturverschiebung der Elektroreflexionsmaxima von amorphem Selen (schwarze Punkte). Die offenen Kreise links zeigen die Temperaturverschiebung der Übergänge an der Bandkante des trigonalen Selens. Der Temperaturkoeffizient des direkten Gaps von trigonalem Selen ist positiv im Unterschied zu dem des amorphen Selens.

terschiedliche Vorzeichen der Temperaturverschiebung läßt darauf schließen, daß man die Elektroreflexion des amorphen Selens nicht als ein verschmiertes Spektrum des trigonalen betrachten kann. Es kann auch ausgeschlossen werden, daß die Struktur durch polykristalline Bereiche in der amorphen Phase zustande kommt, da man dann den positiven Temperaturkoeffizienten der Excitonen des trigonalen Selens erwarten muß. Auch die Abhängigkeit der Amplituden von der Temperatur müßte dann ausgeprägter sein.

4.2 Diskussion der Ergebnisse an amorphem Selen

Man steht nun vor der Frage, wie man sich das Auftreten der Elektroreflexionsmaxima bei amorphem Selen erklären soll.

Das gleichartige Verhalten der beiden Peaks hinsichtlich der Temperatur und der Feldstärke legt es nahe, sie einem Übergang zuzuordnen, dessen Energie wohl in der Nähe des ersten Maximums zu suchen ist, wie es ja auch bei trigonalem Selen der Fall war, also bei ungefähr 2,1 eV.

Dieser Übergang wird aber kaum ein Interband-Übergang sein, da die Elektroreflexionsmaxima doch relativ weit vor der elektrischen Bandkante liegen und Band-Band-Übergänge sich selbst beim trigonalen Selen in der Elektroreflexion nur schwach bemerkbar machen. Beim amorphen Selen sind sie sicherlich noch viel weniger Ursache der Elektroreflexion, die an Interbandübergängen nur dann beobachtet wird, wenn diese an einem kritischen Punkt stattfinden. Das erfordert aber einen definierten Wellenzahlvektor $\vec{k}$, den es für die amorphe Phase nicht mehr gibt.

Ein weiteres Gegenargument ergibt sich aus der Photoleitung. So trägt bei der Energie, bei der Elektroreflexion beobachtet wird, eine optische Absorption fast nichts zur Photoleitung bei. HARTKE und REGENSBURGER erklären die unterschiedliche Lage von Absorptionskante und Photoleitungskante mit zwei Absorptionsmechanismen, von denen der erste, niederenergetische nicht photoleitend ist [42]. Sie deuten diesen Mechanismus als eine Excitonen-Absorption.

Das könnte auch das Elektroreflexionsspektrum erklären. Dabei

wäre vor allem an eine Anregung innerhalb eines Se_8-Ringes oder einer Selen-Kette zu denken, die beide in der amorphen Phase vorhanden sind. Eine solche Anregung würde einem FRENKEL-Exciton entsprechen. Für die Anregung eines Selen-Ringes spricht, daß vorläufige Untersuchungen an monoklinem Selen, das aus Se_8-Ringen aufgebaut ist, bei 2,1 eV einen Elektroabsorptionspeak ergaben, der nicht von der Verschiebung der Absorptionskante herrühren kann, da seine energetische Lage nicht von der Kristalldicke abhängt. Elektroabsorptionsmessungen an organischen Farbstoffen zeigten, daß solche Molekülanregungen durch elektrische Felder zu beeinflussen sind [43].

Gegen die Deutung als Exciton scheint die geringe Temperaturabhängigkeit der Amplituden zu sprechen, was im Gegensatz zu dem steht, was man von Excitonen in der kristallinen Phase her kennt. Dieses Verhalten kann jedoch durch die Annahme erklärt werden, daß ein Exciton in der amorphen Phase vor allem durch die unregelmäßig angeordneten Atome gestört und verbreitert wird. Eine zusätzliche Streuung an Phononen mit wachsender Temperatur liefert dann nur einen geringen Beitrag, so daß die Elektroreflexionsstruktur wenig temperaturabhängig wird. Es wird dann auch verständlich, weshalb nur bei hohen Feldstärken ein Effekt gefunden wird, da erst dann die zusätzliche Störung des Excitons durch das Feld groß genug wird, um beobachtet zu werden.

Schließlich wäre noch an eine Anregung aus einem lokalisierten Niveau oberhalb des Valenzbandes in einen lokalisierten

Term unterhalb des Leitungsbandes zu denken [44], die ebenfalls keine freien Ladungsträger erzeugt und dadurch nicht photoleitend ist. Dennoch bleibt diese Deutung unwahrscheinlich, da es dann unverständlich wird, weshalb die Übergänge zwischen den nicht lokalisierten Niveaus des Valenzbandes und des Leitungsbandes mit ihren viel höheren Zustandsdichten in der Elektroabsorption nicht gefunden werden.

So bleibt die Deutung der Elektroreflexion als Störung eines Excitonenüberganges die plausibelste Erklärung. In diesem Zusammenhang sei noch auf die exponentielle Absorptionskante des amorphen Selens hingewiesen, die von SIEMSEN und FENTON über einen weiten Temperaturbereich untersucht und ebenfalls einem Exciton zugeschrieben wurde [45].

Wenn auch keines der Einzelergebnisse aus Photoleitung, Absorption und Elektroreflexion in eindeutiger Weise zu einem Exciton führt, so machen alle diese Beobachtungen gemeinsam es wahrscheinlich, daß auch in der amorphen Phase Excitonen existieren. Wie dieses Exciton im einzelnen aussieht, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht geklärt werden. So bleibt offen, ob es lokalisiert oder frei ist, ob es vom FRENKEL- oder WANNIER-Typ ist und wie seine große Breite zustande kommt. Weitere Hinweise zu diesen Fragen können ausführliche Untersuchungen von Elektroreflexion und Elektroabsorption an monoklinem Selen liefern. Notwendig sind dazu allerdings Kristalle besserer Qualität als sie bisher zur Verfügung stehen.

5. Anhang: KRAMERS-KRONIG-Analyse

5.1 Modifizieren der Allgemeinen KRAMERS-KRONIG-Formeln

Ebenso wie das Reflexionsvermögen ist auch seine relative Änderung $\Delta R/R$ bei Anlegen eines elektrischen Feldes eine Funktion von n, dem Brechungsindex und k, dem Absorptionsindex, sowie deren Änderungen Δn und Δk. Es ist also zu erwarten, daß die Maxima von $\Delta R/R$ nicht mit denen von Δk zusammenfallen. Um diese Abweichungen näher zu untersuchen,wurden die Elektroreflexionsspektren nach der bekannten KRAMERS-KRONIG-Methode ausgewertet.

Beschreibt man die Reflexion als eine komplexe Funktion $r = r_o\, e^{i\theta}$, so gilt für das Reflexionsvermögen $R = |r|^2$. Der Winkel θ stellt den Phasensprung bei der Reflexion dar. Aus der Funktionstheorie folgt, daß dieser Winkel von R nicht unabhängig ist und aus der Kenntnis des Reflexionsvermögens gewonnen werden kann, wobei gilt:

$$\theta(\omega,0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'}\, d\omega' \qquad (1)$$

Das gilt für den Fall ohne elektrisches Feld. Erforderlich ist hier die Kenntnis des Reflexionsvermögens über den ganzen Energiebereich. Legt man nun ein elektrisches Feld F an, so ändert sich das Reflexionsvermögen

$$R \rightarrow (R + \Delta R) = R\left(1 + \frac{\Delta R}{R}\right)$$

Für den Phasenwinkel θ gilt dann:

$$\theta(\omega,F) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d \ln R(\omega')(1 + \frac{\Delta R(\omega;F)}{R(\omega')})}{d\omega'} d\omega'$$

oder

$$\theta(\omega,F) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega' + \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d\ln(1+\frac{\Delta R(\omega;F)}{R(\omega')})}{d\omega'} d\omega'$$

Das erste Integral ergibt nun genau wieder den Wert des Phasenwinkels θ ohne elektrisches Feld (Gl.1), so daß man schreiben kann

$$\theta(\omega,F) = \theta(\omega,0) + \Delta\theta(\omega,F)$$

mit

$$\Delta\theta(\omega,F) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d \ln (1 + \frac{\Delta R(\omega',F)}{R(\omega')})}{d\omega'} d\omega'.$$

Da nun der Integrand stets verschwindet, wenn $\frac{\Delta R}{R}$ Null wird, kann die Integration auf die Bereiche beschränkt werden, in denen $\frac{\Delta R}{R}$ von Null verschieden ist. Es gilt also

$$\Delta\theta(\omega,F) = \frac{1}{2\pi}\sum_j \int_{Bj} \ln\left|\frac{\omega'-\omega}{\omega'+\omega}\right| \frac{d \ln (1+ \frac{\Delta R(\omega',F)}{R(\omega')})}{d\omega'} d\omega' \qquad (2)$$

wobei die Beiträge aller endlichen Bereiche Bj aufsummiert werden.

Die Kenntnis von ΔR und Δθ erlaubt nun auch die Änderungen Δn des Brechungsindex und Δk des Absorptionsindex zu bestimmen.

Die dazu ebenfalls notwendigen Wert von n,k wurden der Arbeit von TUTIHASI und CHEN [21] entnommen. Für θ gilt dann

$$\theta = \arctan\left(\frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}\right).$$

Aus $$n(R,\theta) = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta}$$

und $$k(R,\theta) = \frac{2\sqrt{R}\sin\theta}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta}$$

und ihren Ableitungen

$$dn = \frac{\partial n}{\partial R}\,dR + \frac{\partial n}{\partial \theta}\,d\theta$$

$$dk = \frac{\partial k}{\partial R}\,dR + \frac{\partial k}{\partial \theta}\,d\theta$$

erhält man schließlich

$$\Delta n = \frac{(\sqrt{R} + \frac{1}{\sqrt{R}})\cos\theta - 2}{(1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta)^2}\,\Delta R + \frac{2(R - 1)\sqrt{R}\sin\theta}{(1+R - 2\sqrt{R}\cos\theta)^2}\,\Delta\theta \quad (3)$$

und

$$\Delta k = \frac{(\frac{1}{\sqrt{R}} - \sqrt{R})\sin\theta}{(1+R - 2\sqrt{R}\cos\theta)^2}\,\Delta R + \frac{2(R+1)\sqrt{R}\cos\theta - 4R}{(1+R - 2\sqrt{R}\cos\theta)^2}\,\Delta\theta \quad (4)$$

Dabei wurden die differentiellen Änderungen dn bzw. dk durch kleine Änderungen Δn und Δk ersetzt, was gerechtfertigt erscheint, da $\frac{\Delta n}{n}$ und $\frac{\Delta k}{k}$ von der Größe 10^{-4} und kleiner sind.

Man kann nun umgekehrt aus diesen so gefundenen Größen Δn und Δk wieder ΔR gewinnen, durch Ableiten des BEERschen Gesetzes

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (5)$$

Man erhält dann

$$\Delta R = \frac{4}{((n+1)^2+k^2)^2} \left[(n^2 - k^2 - 1)\,\Delta n + nk\,\Delta k\right] \qquad (6)$$

Bei der numerischen Auswertung des Integrals (2) wurde die Schrittweite so klein gewählt, bis die aus (6) erhaltenen Werte für ΔR gut mit den Anfangswerten übereinstimmten.

Aus den Werten Δn und Δk wurde dann die entsprechende Änderung von Realteil und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$ berechnet. Diese ergeben sich aus

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$$

und

$$\varepsilon_2 = 2nk.$$

Zu

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_1 &= 2\,n\,\Delta n - 2k\,\Delta k \\ \Delta\varepsilon_2 &= 2\,k\,\Delta n + 2n\,\Delta k \end{aligned} \qquad (7)$$

Im Verlauf von ε_2 zeigt sich sehr gut der Verlauf der Zustandsdichte, so daß die in ε_2 gefundenen Maxima wohl den besten Wert für die Übergangsenergien darstellen.

5.2 Ergebnisse der Auswertung

Nach dem im vorhergehenden Abschnitt entwickelten Formalismus wurden typische Elektroreflexionsspektren des trigonalen und des amorphen Selens ausgewertet. In den Abbildungen 17 bis 20

sind jeweils die gemessenen Elektroreflexionsspektren $\frac{\Delta R}{R}$ aufgetragen und darunter die entsprechenden Änderungen $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$.

Es zeigt sich nun aus der Form der Strukturen und der energetischen Lage der Peaks, daß bei den Übergängen an der Bandkante (Abb. 17) das Elektroreflexionsspektrum fast ausschließlich von den Änderungen $\Delta\varepsilon_1$ also des Brechungsindex bestimmt wird. Die ebenso große Änderung $\Delta\varepsilon_2$, die etwa um 10 meV zu höherer Energie verschoben ist, trägt dagegen zum Elektroreflexionsspektrum fast nichts bei. Das wird verständlich, wenn man die Gleichung 6 betrachtet, die in verkürzter Schreibweise lautet:

$$\Delta R = \alpha\Delta n + \beta\Delta k.$$

Da Δn und Δk (entsprechend $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) etwa gleich groß sind, entscheidet allein die Größe der Koeffizienten α und β, welche der beiden Änderungen, die des Brechungsindex oder die des Absorptionsindex das Elektroreflexionsspektrum bestimmt. An der Bandkante ist n groß im Vergleich zu k, so daß nach Gl. 6 der Koeffizient α groß gegen β ist. Das Elektroreflexionsspektrum wird also allein durch den Brechungsindex bestimmt. Das ist in Abbildung 17 für trigonales Selen und in Abbildung 20 für amorphes Selen zu sehen. Die Spektren von Δn und Δk sind dabei fast identisch mit denen von $\Delta\varepsilon_1$ bzw. $\Delta\varepsilon_2$.

Mit wachsender Energie und damit auch wachsendem k wird das

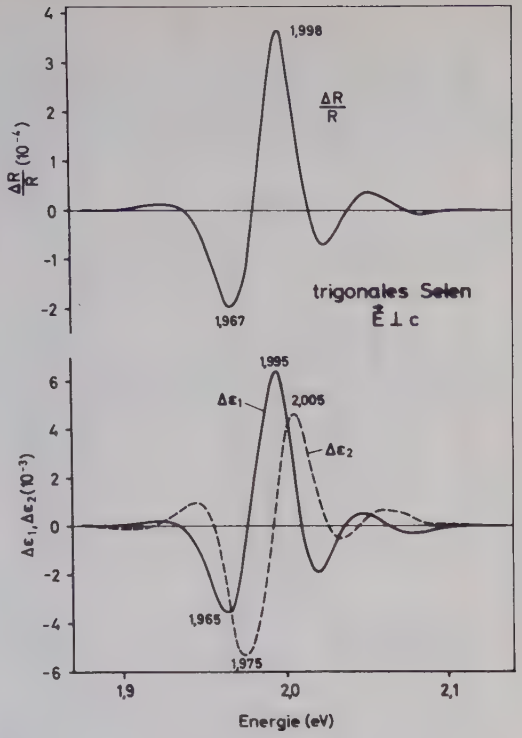

Abb. 17. Trigonales Selen. Aus der Elektroreflexion der Excitonen an der Bandkante berechnete Änderung von Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 der Dielektrizitätskonstanten.

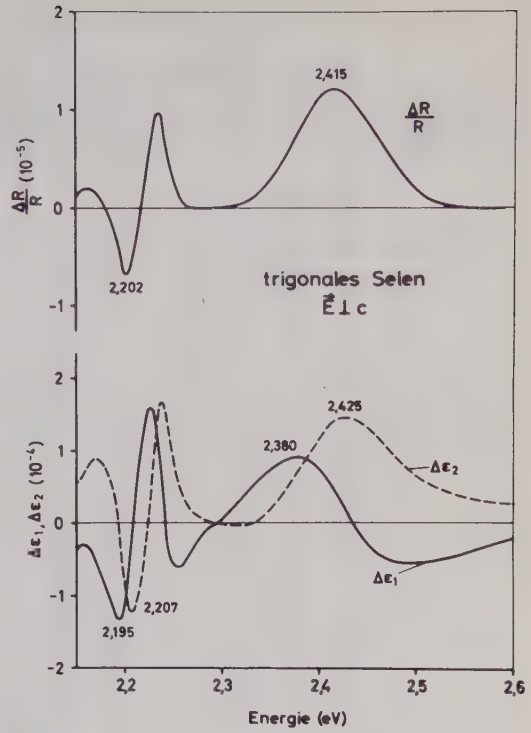

Abb. 18. Aus der Elektroreflexion berechnete Änderung von Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 der Dielektrizitätskonstanten von trigonalem Selen bei senkrechter Polarisation.

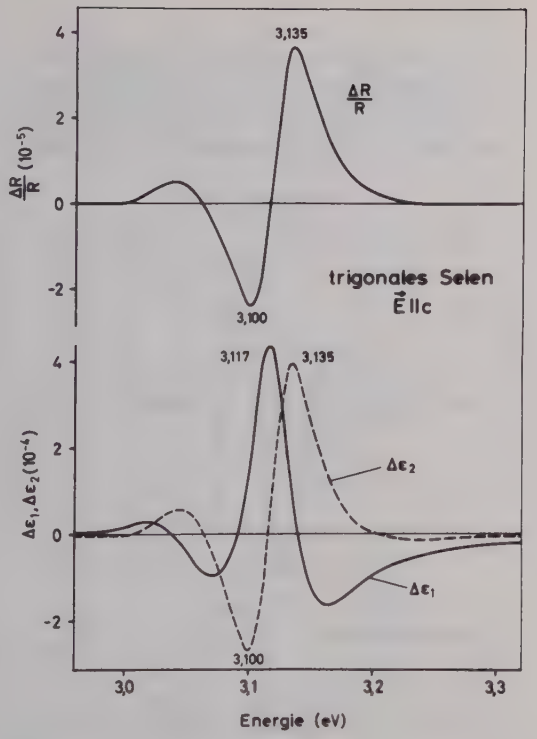

Abb. 19. Aus der Elektroreflexion berechnete Änderung von Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 der Dielektrizitätskonstanten von trigonalem Selen für das Exciton bei 3,1 eV.

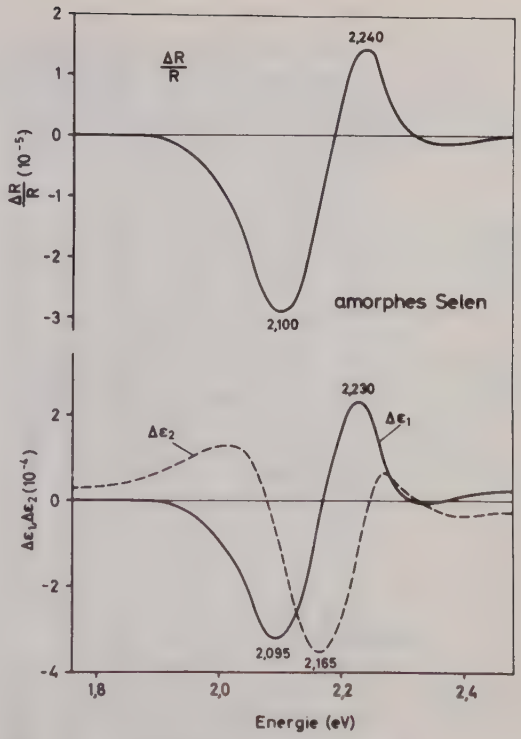

Abb. 20. Elektroreflexion von amorphem Selen und die entsprechenden Änderungen von Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 der Dielektrizitätskonstanten.

Elektroreflexionsspektrum mehr und mehr durch das Spektrum $\Delta\varepsilon_2$ bestimmt. Bei den Peaks in Abbildung 18, die das Elektroreflexionsspektrum von 2,1 eV bis 2,7 eV zeigen, liegen die Elektroreflexionsmaxima zwischen denen von $\Delta\varepsilon_2$ und $\Delta\varepsilon_1$. Das Spektrum über 3 eV schließlich wird fast völlig von $\Delta\varepsilon_2$ bestimmt. In Abbildung 19 ist das für das Exciton bei 3,1 eV gezeigt, für den Übergang bei 3,3 eV und senkrechter Polarisation gilt das entsprechende.

Es ist also nicht immer möglich, aus den Elektroreflexionsmaxima sofort auf die Energie der Übergänge zu schließen. Oberhalb der Bandkante ist der Unterschied zwischen $\frac{\Delta R}{R}$ und $\Delta\varepsilon_2$ gering, an der Bandkante können allerdings recht große Abweichungen auftreten. Beim trigonalen Selen verschieben sich die Übergänge nur sehr wenig (etwa 10 meV) zu höherer Energie, so daß an der Darstellung der Übergänge in Abbildung 11 nichts korrigiert werden muß. Bei amorphem Selen sind es aber schon 70 meV, um die der beobachtete Übergang zu höherer Energie verschoben ist als es im Elektroreflexionsspektrum beobachtet wird. Für den nicht zur Photoleitung beitragenden Übergang des amorphen Selens ergibt sich so eine Energie zwischen 2,15 eV und 2,20 eV.

Zum Schluß möchte ich allen denen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. J. Stuke, der mit lebhaftem Interesse und vielen

Anregungen die Durchführung dieser Arbeit förderte. Herrn Dr. J. Treusch danke ich für zahlreiche Diskussionen, die sehr zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse beitrugen. Die große Zahl der durchgeführten Messungen und ihre rasche Auswertung wäre ohne die automatische digitale Datenerfassung kaum möglich gewesen. Für den Aufbau dieser Registriereinheit sei hier Herrn Dipl.-Phys. R. Thielmann herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

[1] W. FRANZ; Z. Naturf. 13, 484 (1958)

[2] L. V. KELDYSH; Sov. Phys. JETP 7, 788 (1958)

[3] E. GUTSCHE, H. LANGE; Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Paris (1964), p.129

[4] R. WILLIAMS; Phys. rev. 126, 442 (1962)

[5] A. FROVA, P. HANDLER; Appl. Phys. Lett. 5, 11 (1964)

[6] L. M. LAMBERT; Phys. rev. 138, A1569 (1965)

[7] J. CALLAWAY; Phys. rev. 134, A998 (1964)

[8] D. E. ASPNES; Phys. rev. 147, 554 (1966)

[9] B. O. SERAPHIN; Phys. rev. 140, A1716 (1965)

[10] B. O. SERAPHIN, R. B. HESS, N. BOTTKA; J. Appl. Phys. 36, 2242 (1965)

[11] M. CARDONA, K. L. SHAKLEE, F. H. POLLAK; Phys. rev. 154, 696 (1967)

[12] J. C. PHILLIPS, B. O. SERAPHIN; Phys. rev. Lett. 15, 107 (1965)

[13] N. BOTTKA, U. RÖSSLER; Sol. State Comm. 5, 939 (1967)

[14] D. E. ASPNES; Phys. rev. 153, 972 (1967)

[15] Y. HAMAKAWA, F. E. GERMANO, P. HANDLER; Phys. rev. 167, 703 (1968)

[16] B. B. SNAVELY; Phys. rev. 167, 730 (1968)

[17] H. LANGE, E. GUTSCHE; Phys. stat. sol. 32, 293 (1969)

[18] C. B. DUKE, M. E. ALFERIEFF; Phys. rev. 145,583 (1966)

[19] B. O. SERAPHIN; Im Druck in Optical Properties of Solids North Holland Publishing Company

[20] J. STUKE, G. WEISER; Phys. stat. sol. 17,343 (1966)

[21] S. TUTIHASI, I. CHEN; Phys. rev. 158, 623 (1967)

[22] W. HENRION; Phys. stat. sol. 20, K125 (1967)

[23] E. MOHLER, J. STUKE, G. ZIMMERER, Phys. stat. sol. 22, K49 (1967)

[24] B. KRAMER, P. THOMAS; Phys. stat. sol. 26, 151 (1968)

[25] M. BLÄTTE, M. KAUTZSCH, im Druck

[26] H. MELL, J. STUKE; Phys. stat. sol. 24, 183 (1967)

[27] J. MORT; Phys. rev. Lett. 18, 540 (1967)

[28] R. LUDEKE, W. PAUL; II-VI Semicond. Compounds Intern. Conf. 1967, p. 123

[29] W. HENRION; Phys. stat. sol. 12, K113 (1965)

[30] G. G. ROBERTS, S. TUTIHASI, R. C. KEEZER; Phys. rev. 166, 637 (1968)

[31] V. Yu. KRISHCHUNAS, M. P. MIKALKEVICHYUS; Sov. Phys. sol. stat. 8,2750 (1967)

[32] J. TREUSCH, R. SANDROCK; Phys. stat. sol. 16, 487 (1966)

[33] R. SANDROCK; Phys. rev. 169, 642 (1968)

[34] J. J. HOPFIELD, D. G. THOMAS; Phys.rev. 122,35(1961)

[35] G. WEISER, J. STUKE; Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Moscow 1968, p. 228

[36] D. BEAGLEHOLE; Phys. rev. Lett. 15, 551 (1965)

[37] J. STUKE; Z. Physik 134, 194 (1953)

[38] W. F. KDELER, F. K. ODENCRANTZ, W. C. WHITE; J. Opt. Soc. Am. 49, 109 (1959)

[39] B. LIZELL; J. Chem. Phys. 20, 672 (1952)

[40] H. P. D. LANYON; Phys. rev. 130, 134 (1963)

[41] C. KONAK, P. HÖSCHL, J. DILLINGER, V. PROSSER; J.Phys. Chem. Sol.Suppl.Cryst.Growth 341,(1967)

[42] J. L. HARTKE, P. J. REGENSBURGER,Phys.rev.139,1970(1965)

[43] BÜCHER; in Vorbereitung bei Chem.Phys.Lett. (1969)

[44] L. BANYAI, Proc.Intern.Conf.Semicond.Phys.Paris 1964 p.417

[45] K. J. SIEMSEN, E.W.FENTON,Phys.rev.161,632 (1967)

Lebenslauf

Am 7. März 1942 wurde ich in Landau/Pfalz als einziger Sohn des Verwaltungsangestellten Ludwig Weiser und seiner Ehefrau Rosalinde geb. Frank geboren. Nach dem Besuch der Volksschule von 1948 bis 1952 und des Staatlichen Naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Landau bestand ich im März 1961 die Reifeprüfung.

Im Sommer-Semester 1961 begann ich an der Technischen Hochschule Karlsruhe mit dem Studium der Physik. Im November 1963 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab und begann im Sommer-Semester 1965 am Institut für Angewandte Physik mit einer Diplomarbeit. Mit der Diplom-Hauptprüfung im November 1966 schloß ich meim Studium in Karlsruhe ab.

Im Februar 1967 folgte ich Herrn Prof. Dr. J. Stuke, der meine Diplomarbeit betreut hatte, nach Marburg und begann am Physikalischen Institut der Philipps-Universität mit der Arbeit an der hier vorgelegten Dissertation.